

Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Терехова Н.С., Тринеева В.В.

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В
ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСИСТЕМ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ижевск 2012

Оглавление

	ВВЕДЕНИЕ	4
1.	Глава 1. СИНТЕЗ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	9
1.1.	Классификации наноструктур и место среди них металл/углеродных наноструктур	9
1.2.	Принципы нанохимии, используемые при синтезе наноструктур в нанореакторах полимерных матриц	22
1.3.	Квантово-химическое моделирование нанореакторов и процессов получения в них наноструктур	47
1.4.	Прогнозирование условий получения металл/углеродных нанокомпозитов и экспериментальные методы определения температурных интервалов процессов формирования наноструктур	63
1.5.	Активность роста наноструктур и зависимость активности от состава, размеров, формы и способа получения наноструктур	75
1.6.	Методы изменения активности наноструктур, в том числе металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов	92
1.7.	Основные принципы получения наноструктурированных материалов.	100
	Литература к Главе 1	115
2	Глава 2. РАЗВИТИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	119
2.1	Возможности и преимущества метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).	119
2.2	Отечественные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой	122
2.3.	Развитие методики проведения эксперимента	136
2.4	Развитие методики идентификации C1s- спектров исследуемых образцов	144
2.5	Изучение углеродных наносистем с известной структурой	149
2.6	Калибровка рентгеноэлектронных спектров	153
	Литература к Главе 2	157
3	Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	159
3.1	Исследование металл/углеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлоридов металлов	159
3.2	Сравнительное исследование наноструктур, полученных методами электродугового синтеза и синтеза из ароматических углеводородов в нанореакторах матриц	171
3.3	Исследования металл/углеродных наноструктур, полученных из поливинилового спирта в слоистых минеральных средах	174

3.4	Использование метода РЭС для контроля за процессом синтеза металл/углеродных наноструктур	177
3.5	Получение металлсодержащих наноструктур в нанореакторах полимерных матриц.	181
3.6	Развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения спинового состояния в магнитных материалах.	190
3.7	Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения магнитного момента 3d металлов в металл/углеродных наноструктурах.	199
3.8	Зависимость величины атомного магнитного момента d металлов от химического строения наночастиц	207
3.9	Разработка модели роста нанокластеров и характера взаимодействия атомов углерода с металлом.	216
	Литература к Главе 3	219
	Глава 4. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ	222
4.1.	Рентгеноэлектронное изучение функционализации никель/углеродных наноструктур атомами фосфора.	222
4.2	Изучение функционализации медь/углеродных наноструктур азотосодержащими группами.	230
4.3.	Образование наноструктур в чугунах и сталях при их легировании.	234
4. 4.	Исследование структуры образцов при введении в матрицу железа углеродных добавок	242
4.5.	Исследование наноструктур, полученных из смеси металлургической пыли (Ni, Fe) и полимерного сырья.	246
4.6.	Модифицирование полимерных покрытий d-металлами и медь/углеродными наноструктурами.	252
4.7.	Определение оптимального модификатора альбумина для медико-биологической технологии методом рентгеноэлектронной спектроскопии.	258
	Литература к Главе 4	277
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	279

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательские работы последних 10-15 лет, открыли важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники (информационных технологиях, медицине, физике, химии, материаловедении, биологии, экологии и т.д.). Произошла своеобразная революция, поскольку нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном и надмолекулярном уровне, что не было реализуемо еще несколько лет назад, т.к. не был развит подход получения наноструктур “снизу вверх”, то есть от молекул к надмолекулярным структурам, в отличие от практиковавшегося до последнего времени подхода создания наноматериалов “сверху вниз”, когда мелкие объекты создаются из крупных путем измельчения. Наноматериалы характеризуются несколькими основными чертами: во-первых,— суперминиатюризацией; во-вторых, наноматериалы обладают большой площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой, в которую они помещены; в-третьих, наноматериалы уникальны тем, что такое вещество находится в особом, «наноразмерном», состоянии, т.е. проявлением квантовомеханических эффектов при доминирующей роли поверхностей раздела. В настоящее время не создано единой модели, объясняющей образование наноструктур, их особенностей и зависимости от процессов синтеза.

С того времени, когда нобелевский лауреат Р. Смолли [1] определил интервал от 1 до 1000 нм как область существования наноструктур, основной особенностью которых является управление процессами самоорганизации

систем, появились работы, например [2-5], в которых верхний предел наноструктур ограничивается размером в 100 нм. Выявлены разнообразные по размерам и форме наноструктуры в интервале, приведенном Смолли, достаточно активные в процессах самоорганизации и отличающиеся особым набором свойств. В ряде работ [6-8] затрагивались проблемы активности наноструктур и влияния их сверхмалых количеств на структурирование активных сред.

По составу выделяют углеродные, силицидные, металлические, металлоксидные, борнитридные и металл/углеродные наноструктуры и это далеко неполное перечисление классов. По форме наибольшее количество углеродных наноструктур, хотя такие своеобразные по форме наноструктуры, как нанороторы, наногвозди, наностены и нанопроволоки известны для цинкоксидных наноструктур. Естественно формы и размеры наноструктур обусловлены их составом и условиями образования. В свою очередь, совокупность указанных характеристик наноструктур определяют своеобразие свойств наноструктур и возможные области их применения.

Несмотря на развитие нанoeлектроники и нанoeнергетики и достижения последних лет, центр внимания по применению наноструктур перемещается в сторону наномедицины и, особенно широко начинает быть представленным в наноматериаловедении. Причем, хотя «мода» на углеродные наноструктуры разных форм остается, но предпочтения в исследованиях в зависимости от формы наноструктур меняются. Сначала ажиотаж был, и везде писали о фуллеренах. Далее пришел черед углеродных

одностенным нанотрубкам. Спустя немного времени определили, что для придания материалам определенных свойств более удобны многостенные нанотрубки. Наконец очередь дошла до «графена». Однако уже появились сведения [9] о получении из графена углеводородных полимерных пленок (графана) путем его восстановления.

Основной особенностью всех получаемых наноструктур является значительное превышение количества поверхностных атомов над количеством атомов, остающихся в объеме. Это превышение растет по мере уменьшения размера наноструктуры. Поэтому основной характеристикой наночастицы считают ее размер.

Одна из основных существующих в настоящее время гипотез формирования наноструктур определенной формы основана на взаимодействии между атомами, т.е. на зависимости структуры наноматериалов от содержания исходных компонентов в смеси и их межатомного взаимодействия. Для понимания природы квантовомеханических эффектов необходимо применение экспериментальных методов исследующих химическое строение частиц таких размеров. Т.е одной из основных задач является развитие методов диагностики, которые позволят контролировать промежуточные и конечные результаты создания новых материалов. Основная роль в диагностике материалов принадлежит рентгеновским методам. В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Удивительно то, что такой мощный по информативности метод, как рентгеноэлектронная спектроскопия, который как раз предназначен для исследования электронной структуры атомов, находящихся в поверхностных слоях, еще недостаточно применяется в исследованиях наноструктур и наноструктурированных, особенно полимерных, материалов.

В настоящее время «обязательными» методами исследования и тестирования наноструктур считаются просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция и Рамановская спектроскопия. Количество работ по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии парадоксально мало, а исследования металл/углеродных наноструктур с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии находятся в самом начале пути.

Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ по изучению углеродных наносистем не создано единое представление о формировании наноструктур с определенными свойствами.

Поэтому в данной работе дана теоретическая информация, подкрепленная экспериментальными результатами о своеобразном классе металл/углеродных наноструктур, а затем рассматриваются результаты исследований их с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Этот метод позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь, ближнее окружение атомов. Важной особенностью метода является его неразрушающий характер воздействия. Этого нельзя

сказать о методах анализа поверхности, которые связаны с ее ионной или электронной бомбардировкой.

Список литературы к введению.

1. Smalley R.E., Cole R. Initiatives in Nanotechnology. 1995. <http://pcheml.rice.edu/nanoinit.html>. Дата обращения - февраль 1997г.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005. 412с.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2005. 589с.
5. Furstner A. (Ed.) Active Metals. VCH: Weinheim, 1996. 233p
6. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. и др. Перспективы применения наноструктур и наносистем при создании композитов с прогнозируемым поведением // В кн. Space challenges in 21 century. V. 3. Novel materials and technologies for space rockets and space development. М.: Торус пресс, 2007. С. 201–205.
7. Крутиков В.А., Дидик А.А., Яковлев Г.И. и др. Композиционный материал с наноармированием // Альтернативная энергетика и экология, 2005. № 4(24). С. 36–41.
8. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов // Нанотехника, 2006. № 3(7). С. 27–35.
9. Elias D.C. et al. Science, 2009. N 323. P. 610.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

1.1. Классификация наноструктур и место среди них металл/углеродных наноструктур

Известна классификация систем по размерному фактору [1], согласно которой рассматривают:

микрообъекты и микрочастицы размеров от 10^{-6} до 10^{-3} м;

нанообъекты и наночастицы размером от 10^{-9} до 10^{-6} м;

пикообъекты и пикочастицы с размерами от 10^{-12} до 10^{-9} м.

Если предположить, что имеет место корреляция энергий колебаний наночастиц с их размерами, и сопоставить эту энергию с соответствующей областью электромагнитных волн, то можно сказать, что энергетическое действие наноструктур попадает в энергетическую область протекания химических реакций. Классификация наноструктур и наносистем может быть осуществлена по ряду признаков, в том числе по области, в которой обнаружены соответствующие наноструктуры. Поскольку, согласно работам А.И. Русанова [2], любую совокупность одинаковых по составу и форме наноструктур можно отнести к гомологическому ряду «надмолекул», наподобие макромолекул из химии полимеров, то и некоторые термины классификации полимеров вполне уместны при разделении на классы наносистем. В данном случае речь идет о природных, искусственных и синтетических наноструктурах.

К природным наносистемам относят наноразмерные образования в минералах, имеющих в своем составе фуллерены, наноразмерные конусы, сфероиды, волокна, спирали. Для таких минералов характерны нанопоры, диаметры внутренних каналов которых не превышают 50 нм и могут быть использованы в качестве нанореакторов [3].

К природным наносистемам также относят [4] элементы таких биологических объектов, как клетка. Особый интерес представляют центриоли, которые состоят из 22 параллельно уложенных нанотрубочек диаметром 7 нм и которые ответственны за деление клетки.

К искусственным наносистемам по аналогии с классификацией в химии полимеров можно отнести природные наноструктуры или наносистемы физически или химически модифицированные, например, обработанные кислотами.

Синтетические наноструктуры получают с помощью огромного количества методов, включая методы с использованием нанотехнологического подхода («снизу вверх»). В основу синтеза последних положено явление самоорганизации.

Явление самоорганизации систем относят [5] к области синергетики. Довольно часто, особенно в последнее время, появляются работы, например, работа Малинецкого [6], в которых считают, что нанотехнология основана на явлении самоорганизации метастабильных систем. Самоорганизация, как полагают [7], может осуществляться по диссипативному (синергическому) и по континуальному (консервативному) механизмам. При этом упорядочение

системы может происходить за счет образования новых стабильных («усиливающих») фаз или за счет обеспечения роста существующей основной фазы. Это явление лежит в основе нарождающейся нанохимии.

Для того, чтобы осуществить процессы на основе представлений нанохимии, необходимо создать направленное энергетическое воздействие на систему, в том числе с помощью поля химических частиц, для перехода из подготовленного состояния, близкого к «переходному», в состояние продукта процесса (в нашем случае, в наноструктуры или нанокомпозиты).

Перспективным направлением в нанохимии является химия в нанореакторах. Нанореакторы можно уподобить своеобразным наноструктурам, представляющим собой ограниченные области пространства, в которых химические частицы ориентируются, создавая «переходное состояние» перед формированием желаемого нанопродукта. Нанореакторы имеют определенную активность, которая предопределяет создание соответствующего продукта. В случае формирования в нанореакторе наноразмерных частиц их форма и размеры могут быть зеркальным отражением формы и размеров нанореактора [8].

Таким образом, к наноструктурам можно отнести наночастицы, нанореакторы, наночастицы сложного состава (нанокомпозиты), нанокристаллы и нанокластеры. В последнее время появились сведения о создании сваренных нанокристаллов разных металлов, так называемых «кентаврах». В настоящее время можно составить наиболее полный каталог различных по форме углеродных наноструктур. Меньше сведений по

характеристикам металлических кластеров и неорганических наноструктур, содержащих бор, кремний, металлы (нитриды, оксиды, сульфиды, гидроксиды и т.п. соединения).

Основные характеристики, по которым различают наноструктуры между собой, включают линейный размер, форма, поверхностная энергия (удельная поверхность), элементный состав, распределение частиц по размерам.

Для определения характеристик, кроме результата просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной микродифракции, приводятся Рамановские спектры, реже ИК-спектры и Мессбауэровские спектры, еще реже рентгеновские фотоэлектронные спектры.

В работах [8, 9] для описания процессов образования углеродных наноструктур при рекристаллизации (графитации) предложено использовать термодинамику малых систем и уравнения Аврами. Эти уравнения успешно применяются [10] для прогнозирования формы надмолекулярных структур и дают прогноз условий на уровне параметров, при которых может получиться та или иная наноструктура по форме и размерам. Есть опыт использования уравнения для прогнозирования образования волокон [11]. Применение уравнений Аврами к процессам образования наноструктур:

а) зародышеобразование и рост кристаллов полимеров [10] –

$$(1-v) = \exp[-k\tau^n], \quad (1.1.3)$$

где v – степень кристалличности, τ – продолжительность, k – величина, соответствующая удельной скорости процесса, n – число степеней свободы, изменяющееся от 1 до 6;

б) процесс графитации с образованием углеродных наноструктур [14, 15] –

$$v = 1 - \exp[-B\tau^n], \quad (1.1.4)$$

где v – доля объема, претерпевшего изменения, τ – продолжительность, B – показатель, связанный со скоростью процесса, n – величина, определяющая направленность процесса;

в) процесс образования волокон [11] –

$$\omega = 1 - \exp[-z\tau^n], \quad (1.1.5)$$

где ω – доля образовавшегося волокна, τ – продолжительность процесса, z – статистическая сумма, связанная с константой скорости процесса, n – число степеней свободы (для волокна n равно единице).

Вместо k , B или z , исходя из предыдущих соображений, можно использовать активность нанореакторов (a). Тогда уравнение для определения доли (W) образованных наноструктур по аналогии с приведенными выше уравнениями будет записано –

$$1-W = \exp[-\beta a\tau^n], \quad (1.1.6)$$

где β – коэффициент, учитывающий изменение активности в процессе формирования нанопродукта.

Форма наночастиц определяется в этом уравнении числом степеней свободы n . По этому числу судят о том, одномерный, двумерный или трехмерный рост кристалла или наноструктуры имеет место. В работе [10] приведены примеры отнесения в зависимости от числа n к той или иной форме наноструктуры (табл. 1.1.1).

Виды роста зародышей по уравнению Аврами [10]

Вид роста	Тип зародышеобразования	n из уравнения	Уравнение
<i>Одномерный рост</i>			
Линия (образование цепи)	Атермическое	1	$1-v^c = \exp\{-\pi N v^2 \tau^2\}$ (1.7), где N – число зародышей на единице поверхности
	Термическое	2	$1-v^c = \exp\{-\pi l^* v^2 \tau^3/3\}$ (1.8)
<i>Двумерный рост</i>			
Лента	Атермическое	≤ 1	$1-v^c = (-Nd^2 v \tau/2)$ (1.9), где d – диаметр фибрилл*, который остается неизменным.
	Термическое	≤ 2	$1-v^c = \exp\{-\pi l^* d^2 v \tau^2/4\}$ (1.10)
Круг	Атермическое	2	$1-v^c = \exp\{-\pi N v^2 \tau^2\}$ (1.11)
	Термическое	3	$1-v^c = \exp\{-\pi l^* v^2 \tau^3/3\}$ (1.12)
<i>Трехмерный рост</i>			

Фибрилла	Атермическое	≤ 1	$1-\nu^c = \exp\{-Nd^2\nu\tau/2\}$ (1.13)
	Термическое	≤ 2	$1-\nu^c = \exp\{-\pi I^* d^2\nu\tau^2/4\}$ (1.14)
Круг ламелярный	Атермическое	≤ 2	$1-\nu^c = \exp(-\pi Nd\nu^2\tau^2)$ (1.15), где d – толщина складки
	Термическое	≤ 3	$1-\nu^c = \exp(-\pi I^* d\nu^2\tau^3/3)$ (1.16)
Сфера	Атермическое	3	$1-\nu^c = \exp\{-4\pi\nu^3\tau^3/3\}$ (1.17)
	Термическое	4	$1-\nu^c = \exp\{-\pi I^* \nu^3\tau^4/3\}$ (1.18)
Твердые пучки	Атермическое	≥ 5	$1-\nu^c = \exp[-k\tau^5]$ (1.19)
	Термическое	≥ 6	$1-\nu^c = \exp[-k\tau^6]$ (1.20)
Усеченная сфера	Атермическое	2-3	$1-\nu^c = \exp[-\pi d\nu^2\tau^2]$ (1.21)
			$1-\nu^c = \exp[-\pi I^* d\nu^2\tau^3]$ (1.22)
	Термическое	3-4	Уравнения (1.23),

Судя по приведенным в таблице данным надмолекулярные структуры полимеров, которые по определению являются наноразмерными,

практически формируются аналогично тому, что получается из неорганических линейных, ленточных или пленочных наноструктур.

Линейные структуры могут быть основой для создания клубков, волоконных и канатных наноструктур. Ленточные наноструктуры при их сворачивании могут образовывать ламелярные (складчатые) наноструктуры, фибриллярные (стержневые) наноструктуры, спиралевидные, бамбукоподобные и т.п. наноформы.

При двумерном росте могут получаться, как следует из предыдущего, круги, которые формируют лепестки, а в дальнейшем более сложные наноструктуры, напоминающие цветы [1]. Образовавшиеся круги при сворачивании могут создавать искаженные полусферы или быть основой для перехода в «бусы», «луковицы», т.е. быть «кирпичиком» следующих наноструктур по иерархической лестнице (рис. 1.1.1).

Иерархическая структура в виде «дерева» отражает классификацию наноструктур и наносистем по уровню их сложности. Сложность наносистем увеличивается по направлению к вершине «дерева».

В дополнение к приведенным понятиям необходимо дать представление о степени самоорганизации наносистемы и порядке сложности наноструктуры. Степень самоорганизации системы является отношением числа организованных или упорядоченных наноструктур к общему числу составляющих систему частиц.

Степень самоорганизации не идентична степени кристалличности, которая определяется соотношением кристаллической фазы к общему числу

фаз (кристаллической и аморфной). Вместе с тем степень самоорганизации отражает порядок организации наноструктуры.

В свою очередь порядок организации, или порядок сложности, наноструктуры определяется энергетическими и геометрическими характеристиками, которые меняются по мере «продвижения» к вершине «дерева» наноструктур и наносистем.

Вершиной этого «дерева» являются сложные пространственные структуры, образованные за счет переплетения и «сварки» нанотрубок различной природы и фуллеренов. Образованные из фуллеренов «гроздья» при определенных условиях трансформируются в протяженные структуры, которые разветвляются и могут в дальнейшем участвовать в формировании сложных пространственных структур в соответствии с теорией фракталов.

По форме чаще выделяют следующие виды наноструктур:

а) фуллерены, шаровидные (полые); б) фуллерены (заполненные металлами, соединениями металлов, газами); в) лепестковые наноструктуры; г) «бусы»; д) однослойные и многослойные нанотрубки; е) конусные, изогнутые, свернутые в кольцо нанотрубки; ж) «русские матрешки»; з) «свитки» или Швейцарский рулет; и) нанопроволоки в оболочках и без оболочки; к) луковичные наноструктуры; л) бамбукоподобные наноструктуры; н) полусферы и наночашки; о) нанокластеры и нанокристаллы.

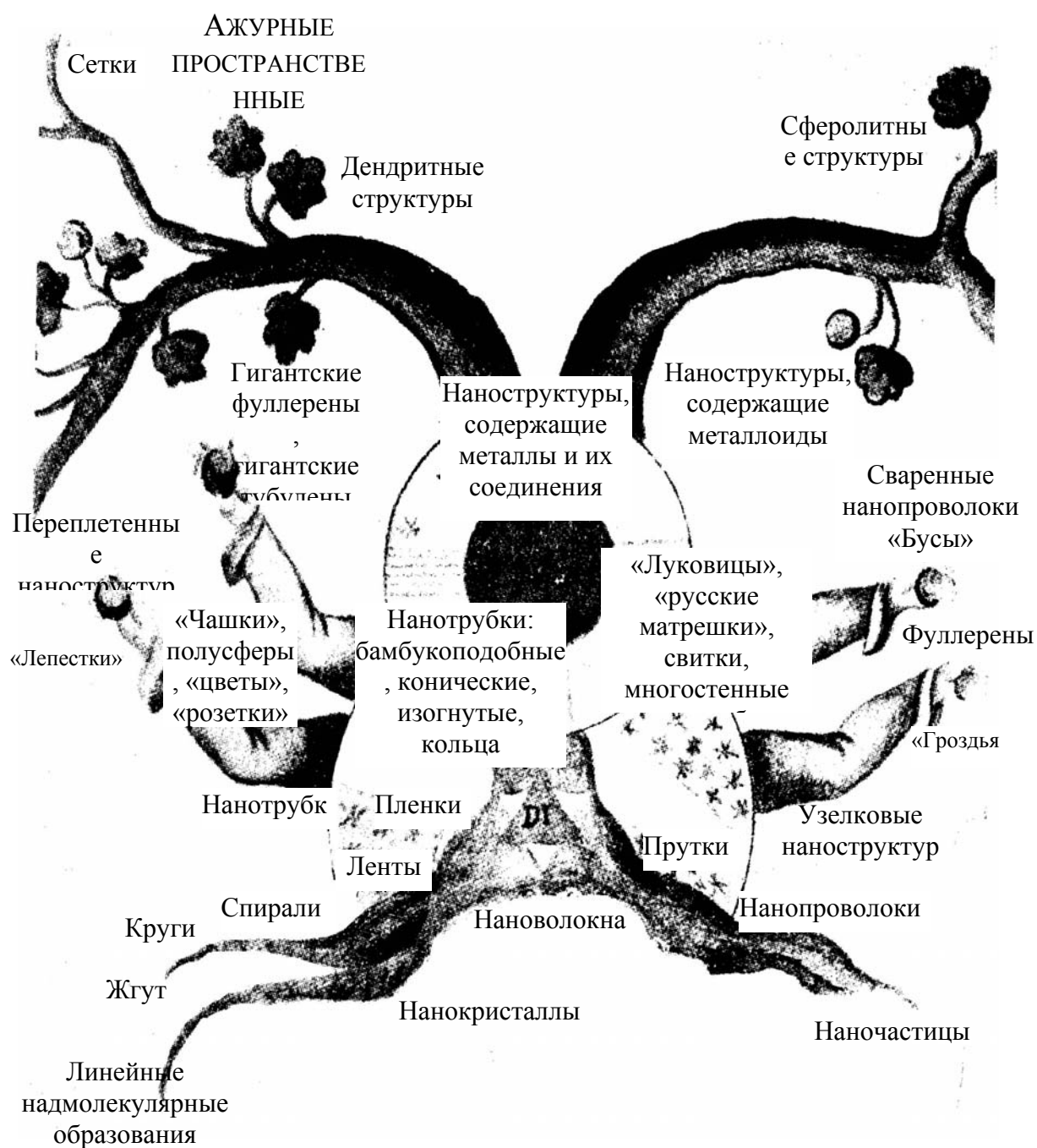


Рис. 1.1.1. «Дерево» образования наноструктур и наносистем

Такое деление по форме в большей степени относится к углеродным наноструктурам. Вместе с тем возможны виды классификации по составу, размерам, способу формирования.

В зависимости от состава различают наночастицы: а) углеводородные, полимерные; б) углеродсодержащие; в) борсодержащие; г) кремнийсодержащие; д) металлсодержащие; е) смешанные элементсодержащие.

По размерам наночастицы и наносистемы классифицируют на следующие виды: а) наночастицы, фуллерены, одностенные и многостенные нанотрубки (до 20 нм); б) гигантские фуллерены, тубулены; в) протяженные линейные структуры: «гроздь», «бусы», проволоки, пучки, слои, сростки; г) протяженные пространственные структуры: дендритомеры, «сферолиты» и такие надмолекулярные структуры, как фибриллы, глобулы, ламели, пачки.

По способу образования наноструктуры и наночастицы делятся на наночастицы, полученные следующими методами: а) высокотемпературными (электродуговой; пиролиз с осаждением на подложке (темплатный); лазерный; пламенный (получение фуллереновой сажи); плазменный); б) электрохимическими; в) низкотемпературными (в «нанореакторах»; в ксерогелях; на мембранах; в межслойных пространствах).

Поскольку многие склонны рассматривать наноструктуры как «источники самоорганизации» систем, поэтому в последние годы наноструктуры сравнивают между собой по удельной поверхности, поверхностной энергии, химическому потенциалу, энергиям воздействия на среды и взаимодействия со средами и, конечно, активности, которая взаимосвязана со всеми предыдущими параметрами, являясь в какой-то степени суммарным параметром.

Пользуясь вышеприведенными понятиями активности, наноразмерного интервала, в котором достигается высокая активность наноструктур, а также поверхностной энергией, можно сравнить различные по составу наноструктуры по воздействию их на окружающую среду. Конечно, передача влияния наноструктуры определяется соответствующей «податливостью» среды, ее восприимчивостью к воздействию наноструктуры.

Если принять, что поверхностная энергия определяется в большей степени колебательной энергией, то $\varepsilon_s \approx \varepsilon_k = m v_k^2 / 2$, где v_k – скорость колебаний атомов в поверхностном слое или в целом наноструктуры, m – масса наноструктуры. Скорость колебаний наноструктуры определяется ее размером (амплитудой) и частотой колебаний. Для большинства наноструктур, в том числе и металл/углеродных, волновые числа, характерные для скелетных колебаний, лежат в пределах $1300-1500 \text{ см}^{-1}$, что соответствует частотам колебаний в диапазоне $3,9-4,5 \cdot 10^{13}$ Гц. Если считать, что при колебании наноструктура не может иметь амплитуду больше собственного размера, то легко установить значение скорости колебаний. При одинаковых размерах наноструктур и близких частотах колебаний, энергия, передаваемая наноструктурой на окружение, будет определяться массой наноструктуры. Отсюда следует, металл/углеродные наноструктуры из-за повышенного содержания металла и, следовательно, сравнительно высокой массы должны оказывать на молекулы среды более высокое воздействие, чем углеродные, металлоксидные и металлнитридные наноструктуры. По активности они могут проигрывать металлическим

наноструктурам, но такие наноструктуры обычно покрыты защитной оксидной пленкой, в случае металл/углеродных наноструктур защитную функцию выполняет углеродная пленка из ассоциированных с металлом нановолокон. При этом процентное содержание металла обычно выше, чем у металлических кластеров, покрытых оксидами. Иначе говоря, предлагается еще один вид классификации наноструктур – по массе, которая связана с энергией колебаний. Если поверхностная энергия рассматривается как энергия взаимодействия наночастицы с окружающей средой, то она должна включать поступательную, вращательную, колебательную энергии и энергию движения электронов. Для атомов, составляющих поверхностный слой наночастиц, значения поступательной и вращательной энергии практически равны нулю. С уменьшением размера наночастиц доля энергии движения электронов в поверхностном слое резко уменьшается при одновременном значительном росте колебательной энергии. Именно этим можно объяснить существенные изменения свойств окружающей среды за счет процесса самоорганизации при введении в нее сверх малых количеств наноструктур. Однако координационное взаимодействие наноструктур с молекулами среды сравнительно невелико из-за небольшой величины энергии движения электронов поверхностных атомов. Для увеличения этой энергии проводят функционализацию (введение функциональных активных групп) наноструктур, что ведет к увеличению координационных взаимодействий, но и к одновременному снижению колебательной энергии, а, следовательно, снижению роли самоорганизации в системе. С ростом работ в области

функционализации возник еще один класс «надмолекул», класс функционализированных наноструктур, которые отличаются по природе введенных функциональных групп (гетероатомов) и по степени функционализации.

В целом развитие в области формирования новых наноструктур продолжается и вполне вероятно, что будут найдены новые признаки, по которым можно классифицировать и оценивать возможности применения наноструктур и наносистем.

1.2. Принципы нанохимии, используемые при синтезе наноструктур в нанореакторах полимерных матриц

Особенности металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов в первую очередь определяются методами их получения. Получение углеродных наноструктур, металлических кластеров в защитных оболочках или металл/углеродных нанокомпозитов связано с окислительно-восстановительными процессами. В ряде случаев, когда используют металлсодержащую фазу в качестве инициатора процесса (обычно соли металлов), рассматривают только окисление углеводов до углерода, а изменение инициатора не учитывают. При этом синтез полимерных или углеродных структур из углеводов (ароматических

соединений или функциональных полимеров, например, поливинилового спирта) осуществляется [12] в эвтектических расплавах солей металлов (чаще хлоридов d металлов), алкил- или арилфосфоновых кислот, полифосфорной или поливанадиевой кислот. Указанные расплавы имеют слоистую структуру. Поэтому межслойные пространства нанометровых размеров, в которые при смешении попадают молекулы органических прекурсоров, можно рассматривать как своеобразные нанореакторы определенных размеров с соответствующей «энергетикой» стенок. Отмечено [13], что приведенные матрицы инициируют процесс дегидрополиконденсации ароматических соединений с образованием ароматических полимеров, термолиз которых приводит к получению «зародышей» углеродных волокон и углеродных кристаллитов. В работе [14] исследованы процессы получения углеродных наноструктур при термолизе нафталина в расплаве метилфосфоновой кислоты, слоистая структура которой была установлена в работе [15]. В патенте [16] приведены сведения о способах получения углеродметаллсодержащих наноструктур, в том числе тубулярных, путем термолиза ароматических углеводородов, содержащих конденсированные шестичленные

кольца, в присутствии окислителей, стимулирующих процесс. В качестве инициаторов-окислителей используют хлорид меди или полифосфорную кислоту. В патенте [17] для получения углеродных наноструктур в качестве прекурсора предлагается поливиниловый спирт. Набор окислителей-инициаторов пополнен поливанадиевой кислотой. Присутствие в реакционной массе поливанадиевой кислоты позволяет снизить температуру синтеза до 90° С. В патенте [18] предложено получать углеродные наноструктуры из ароматических углеводородов в нанореакторах эвтектических расплавов хлоридов металлов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NiCl}_2$ или в межслойных областях поливанадиевой кислоты при использовании подготовленных подложек, в качестве которых используют алюминиевую или медную фольгу.

На сегодняшний день существует достаточно методов получения металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов из них следует выделить две большие группы: газофазный синтез и методы получения в нанореакторах, когда реагенты концентрируются в объемах размера нескольких нанометров, где собственно и происходит реакция. Нанореактор – реактор для осуществления химических реакций в ограниченном объеме,

размер которого не превышает 100 нм хотя бы по одному из измерений и ограничен физически размерами элементов упорядоченной структуры. Основная задача, решаемая при использовании нанореакторов – предотвращение слияния и роста твердых частиц при синтезе и, в ряде случаев, последующей термообработке синтезируемых материалов. При этом используются микро- и наноструктурированные среды, например, мицеллярные растворы, растворы эмульсий, а также поры и полости в различных веществах: цеолитах, полимерах и т.д. Эффективность реакций определяется свойствами наноструктурированных сред и свойствами реагентов. Таким образом, можно выделить два основных типа нанореакторов: жидкостные и твердофазные нанореакторы. В данном разделе представлены особенности металл/углеродных нанокомполитов и наноструктур полученных методом жидкостных нанореакторов.

Свойства металл/углеродных наноструктур и нанокомполитов определяются химическим составом, структурой вещества и морфологией, которые в первую очередь зависят от метода получения, как это было отмечено ранее.

Способ получения металл/углеродных нанокомпозитов и наноструктур при применении полимерной матрицы на основе поливинилового спирта включает две основных стадии: механохимическая смешение смеси реагентов, которая заканчивается образованием гелей и ксерогелей, и термохимическое окончание. Образование металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов происходит за счет каталитических реакций дегидратации и дегидрирования, сопровождаемых одновременным восстановлением ионов металла до низших степеней окисления или до металла. Первоначально под действием механического истирания компонентов происходит распад агломератов неорганической фазы, равномерное распределение ее в среде водного раствора поливинилового спирта. Образование дефектной структуры под действием механического измельчения способствует межфазному взаимодействию двух компонентов. Микрополости на поверхности полимера, а также участки его межслоевого пространства имеют частичный отрицательный заряд за счет присутствия ОН- групп в составе макромолекул. Процесс координации соединения металла на

функциональные группы полимера приводит к насыщению полостей и межслоевого пространства металлсодержащей фазой.

После получения полимерного геля с включением в него неорганической фазы либо получения композита, содержащего в своем составе поливиниловый спирт и неорганическую фазу, начинается второй этап окислительно-восстановительного синтеза углеродных металлсодержащих наноструктур. Этот этап связан с температурной обработкой полученных смесей.

При температуре до 100°C происходит удаление из смесей несвязанной воды. При повышении температуры начинаются процессы дегидратации и дегидрирования с дальнейшим разрушением образованных комплексных соединений и формированием полиеновой структуры полимера с промежуточными соединениями металла. Повышение температуры ориентировочно до 400°C приводит к образованию углеродных наноструктур и восстановлению соединений металла до металла или оксида металла с низшей степенью окисления.

Формирование слоистой структуры поливинилового спирта обеспечено водородными связями, существующими между макромолекулами, а также в результате реакций дегидратации и

дегидрирования, приводящих к структурированию (сшиванию) цепей. В результате термической обработки системы «поливиниловый спирт – соединение металла» происходит формирование углеродных слоев с металлами или соединениями металлов между слоями. После достижения системой состояния с минимальной потенциальной энергией происходит сворачивание углеродной нанопленки с формированием углеродной оболочки близкой к форме тела вращения. На рис. 1.2.1. приведена схема получения металл/углеродных нанокомпозитов.

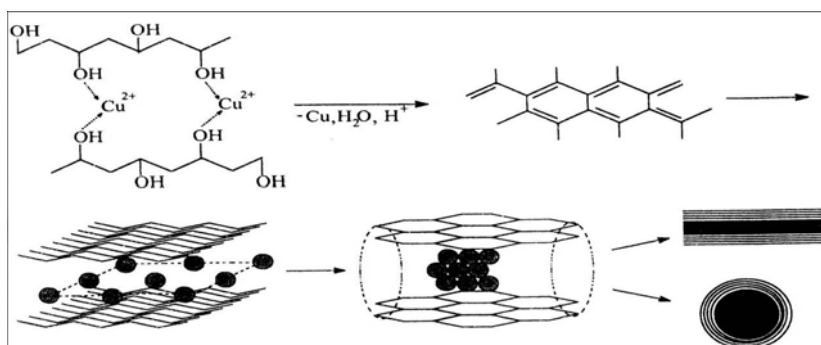


Рис. 1.2.1 Схема формирования медь/углеродных нанокомпозитов при взаимодействии растворов медьсодержащих солей и поливинилового спирта с образованием кластеров меди в углеродных оболочках

Согласно модели получения металл/углеродных нанокомпозитов разработана общая методика получения углеродных металлсодержащих наноструктур с контролем исходных реагентов, промежуточным контролем и контролем-тестированием полученных порошкообразных нанопродуктов.

Преимущество данного способа состоит в использовании возможности структурирования реакционной системы при температуре, не превышающий

400⁰С, возможности проведения процесса в обычной атмосфере при использовании отходов производства без привлечения специально подготовленных катализаторов. Метод позволяет получать различные типы металл/углеродных нанокомпозитов по химическому составу, структуре вещества, размеру частиц и морфологии. В табл. 1.2.1. приведены примеры получения металл/углеродных нанокомпозитом этим методом.

Таблица 1.2.1.

Сравнительная характеристика некоторых типов металл/углеродных нанокомпозитов

Состав системы	T _{max} , °С	t _{выдержки} , ч	Тип наноструктур, характерный для образца	Качественный состав	Размер, получаемых металлических и металлоксидных наноструктур
Система «гранулы поливинилового спирта – оксид кобальта»	400	1	углеродные нановолокна с частицами β-Со углеродные нанотрубки	Углерод, кобальт	от 5 до 40 нм
Система «водный раствор поливинилового спирта – оксид кобальта»	А) 350; Б) 400	А) 2 Б) 1	А)монокристаллические зерна оксида кобальта, углеродные нанотрубки Б)поликристаллические зерна оксида кобальта в углеродной оболочке	Углерод, кобальт, оксид кобальта	от 7 до 30 нм
Система «оксид меди (II) и гранулы поливинилового спирта»	400	1	наночастицы оксида меди (I) в углеродной матрице	Углерод, оксид меди (I)	3-5 нм
Система «оксид меди	400	1	наночастицы меди в углеродной матрице	Углерод, медь	≈ 10 нм

(II) и водный раствор поливинилового спирта»					
Система «оксид никеля и водный раствор поливинилового спирта»	400	1	наночастицы никеля и оксида никеля в углеродной матрице, углеродные нанотрубки	Углерод, никель, оксид никеля	от 5 до 20 нм
Система «водный раствор поливинилового спирта и пыль цветной металлургии»	400	А) 1 Б) 2	А)металлические и металлоксидные наночастицы в углеродной матрице, углеродные нанотрубки Б) проволочные наноструктуры и нанопластины в углеродной матрице, монокристаллические зерна оксида никеля в виде наностержней, углеродные нанотрубки	Углерод, оксид никеля, никель, оксид кобальта, медь, оксид меди (I)	А) ≈ 7 нм Б) диаметр 20-40 нм, длина до 600 нм
Система «гранулы поливинилового спирта и пыль цветной металлургии»	400	1	Металлические и металлоксидные наночастицы, стабилизированные в углеродной матрице, углеродные нанотрубки	Углерод, оксид никеля, никель, оксид кобальта, медь, оксид меди (I)	≈ 10 нм
Система « гранулы поливинилового спирта и пыль черной металлургии»	400	1	Шаровидные наночастицы оксида железа (III), оксида железа (II), углеродные нанотрубки	Углерод, оксид железа (III), оксид железа (II)	от 20 до 60 нм

В результате составления классификации выявлены особенности для каждого металла в формировании определенных наноструктур. Для

наночастиц никеля и кобальта – это «цепочечные» или проволочные структуры, для наночастиц меди – «ансамбли». Предполагается, что формирование координационных соединений способствует изменению структуры молекулы и в дальнейшем приводит к образованию трубчатых, волокнистых углеродных соединений или углеродной оболочки металлических наночастиц. Так, при наличии в системе соединений меди формируются углеродные пленки, а для соединений никеля, кобальта, железа преимущественно объемные структуры.

Металл/углеродный нанокомпозит представляет собой наночастицы металла, стабилизированные в углеродных нанопленочных структурах. Состав и морфология металл/углеродных нанокомпозитов определяется структурой и составом полимерной матрицы, а также температурным режимом получения металл/углеродных нанокомпозитов.

В металл/углеродном нанокомпозите углеродная фаза может быть в виде пленочных структур или волокон (от 200 нм до 1 мкм). Углеродные волокна имеют аморфную трехмерную структуру. При этом выявлено влияние природы металла на морфологию металл/углеродных нанокомпозитов. Наночастицы металла в композите в основном имеют сферическую форму. Однако для наночастиц никеля характерно образование цилиндрических структур, в отличие от наночастиц меди, которые формируют частицы правильной формы, например, куб, додекаэдр и др. Частицы металла ассоциированы с углеродной фазой. По результатам исследований методом атомно-силовой микроскопии такая особенность для

различных металлов определяется уже на первоначальном этапе формирования нанокompозита.

Сравнение изображений фазового контраста для соответствующих пленок свидетельствует о большей концентрации протяженных полярных структур в пленках содержащих оксид никеля, по сравнению с пленками, содержащими оксид меди (рис. 1.2.2) [19]. Этот результат фазового контраста отличается от результата исследования систем «поливиниловый спирт – хлорид металла» (рис. 1.2.3) , что свидетельствует о различной реакционной способности растворов хлоридов и твердых оксидов перечисленных металлов [20].

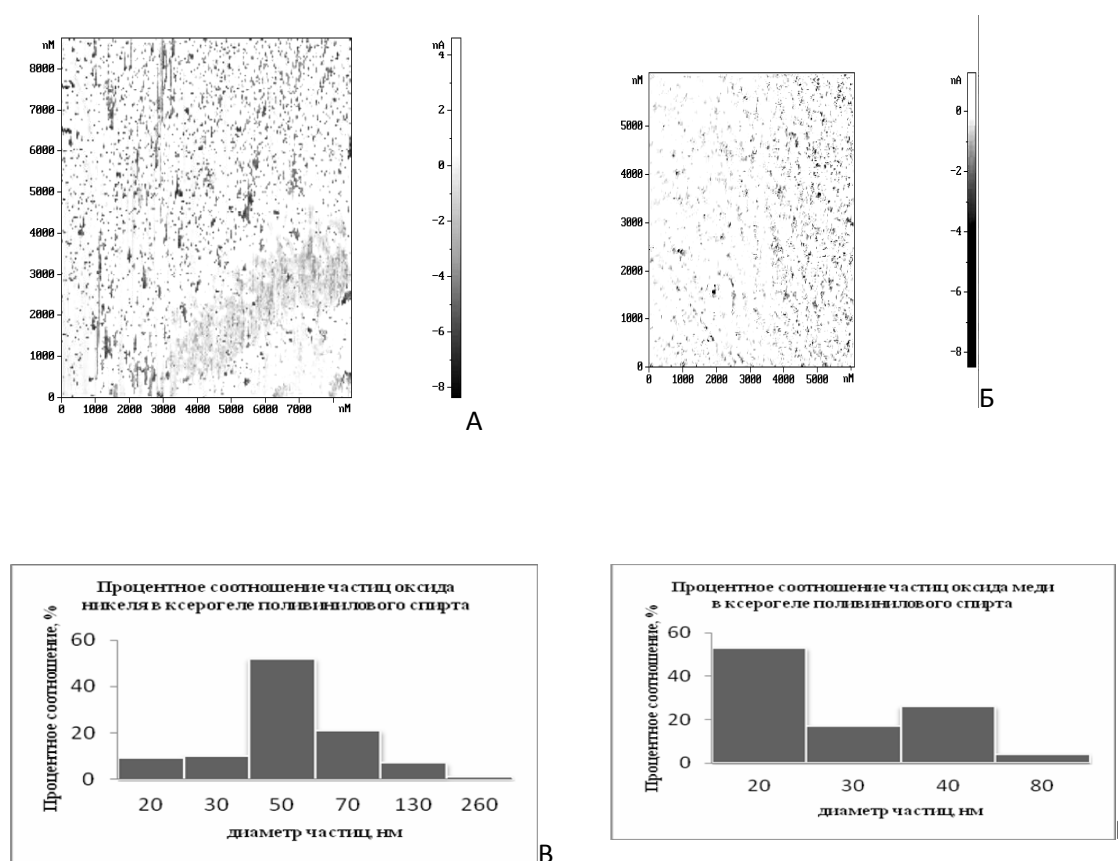


Рис. 1.2.2. Изображения распределения фазового контраста, полученные методом АСМ, для пленок ксерогелей ПВС- оксидNi (а), ПВС- оксид Cu(б). Распределение частиц по размеру по данным АСМ. ПВС-Ni (в), ПВС-Cu (г)

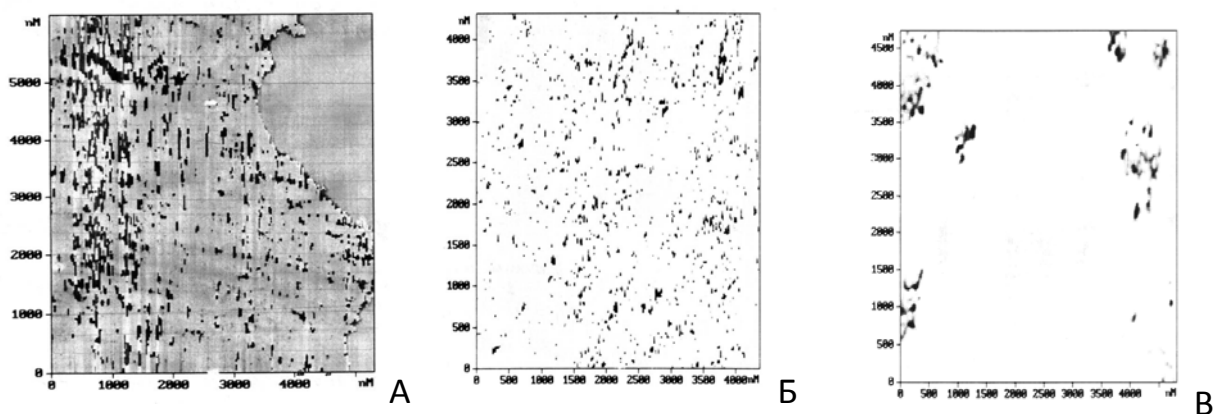


Рис. 1.2.3. Изображения распределения фазового контраста, полученные методом АСМ, для пленок ксерогелей ПВС- хлорид меди (а), ПВС- хлорид никеля (б), ПВС – хлорид кобальта (в)

Статистическая обработка изображений фазового контраста показала, что для пленки ксерогелей ПВС – оксид Ni (ПВС – хлорид меди) фазовый контраст выражен в большей мере (рис.1.2.4.), что может быть связано как с размерами частиц, так и с формированием многообразия структур

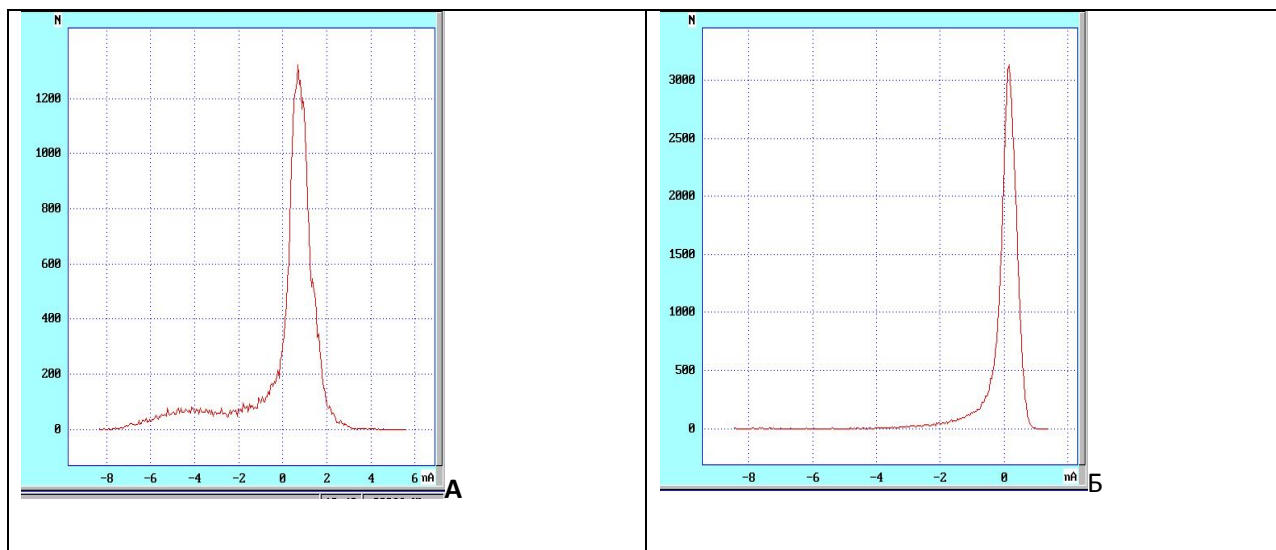


Рис. 2.1.6. Результаты статистической обработки изображений фазового контраста для пленок ксерогелей ПВС- оксид Ni (а), ПВС- оксид Cu (б)

По данным полученным с помощью атомно-силовой микроскопии в системе «ПВС- оксид Ni» встречаются частицы размером около 10 нм, в системе «ПВС- оксид Cu» преобладают частицы размер которых около 20

нм. Для систем «ПВС-оксид Ni», «ПВС-хлорид меди» характерно образование трехмерных структур, в том числе в виде стержней и проволок, что подтверждается формированием таких форм наноструктур на ранних стадиях методом атомно-силовой микроскопии.

Распределение металла в нанореакторах, полученное по результатам атомно-силовой микроскопии соответствует распределению металла в наноструктурах согласно просвечивающей электронной микроскопии.

В качестве примеров ниже приведены результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции медь/углеродного и никель/углеродного нанокompозита. Исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX с ускоряющим напряжением 160 кВ и приставкой электронной дифракции.

Подготовка порошка к исследованию производилась диспергированием порошка в воде, этиловом спирте с помощью ультразвука. Характеристики металл/углеродных нанокompозитов, представленных на микрофотографиях рис.1.2.5. и 1.2.6, приведена в таблице 1.2.3

Частицы образуют в порошке агрегаты размером до 500 нм. Эти агрегаты под действием ультразвука в среде разбиваются до максимального размера 65 – 70 нм. Распределение частиц по размеру представлено на рис. 1.2.7

На рис. 1.2.5. представлены микрофотографии, характерные для медь/углеродного нанокompозита.

Таблица 1.2.3. Характеристика металл/углеродных наноконпозитов (Met/C НК)

Тип Met/C НК	Cu/C	Ni/C
Состав Met(%) : C(%)	50/50	60/40
Плотность, г/см ³	1,71	2,17
Средний размер, нм	20(25)	11
Удельная поверхность, м ² /г	160	251
Форма наночастиц металла	сферы, монокристаллы в виде кубов и додекаэдров	сферы и стержни
Форма углеродной фазы	нанопленки	нанопленки

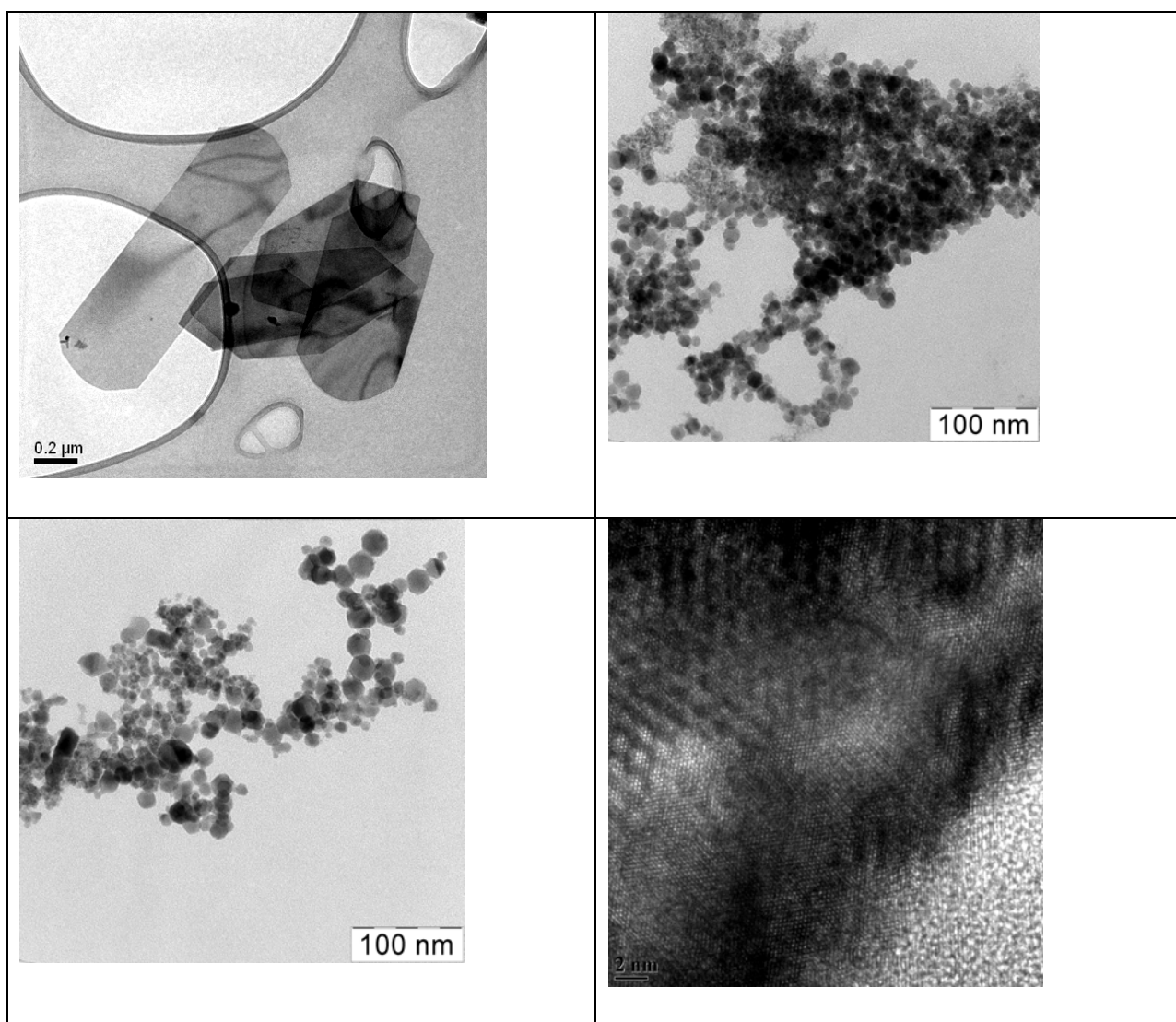


Рис. 1.2.5. Микрофотографии медь/углеродного наноконпозита

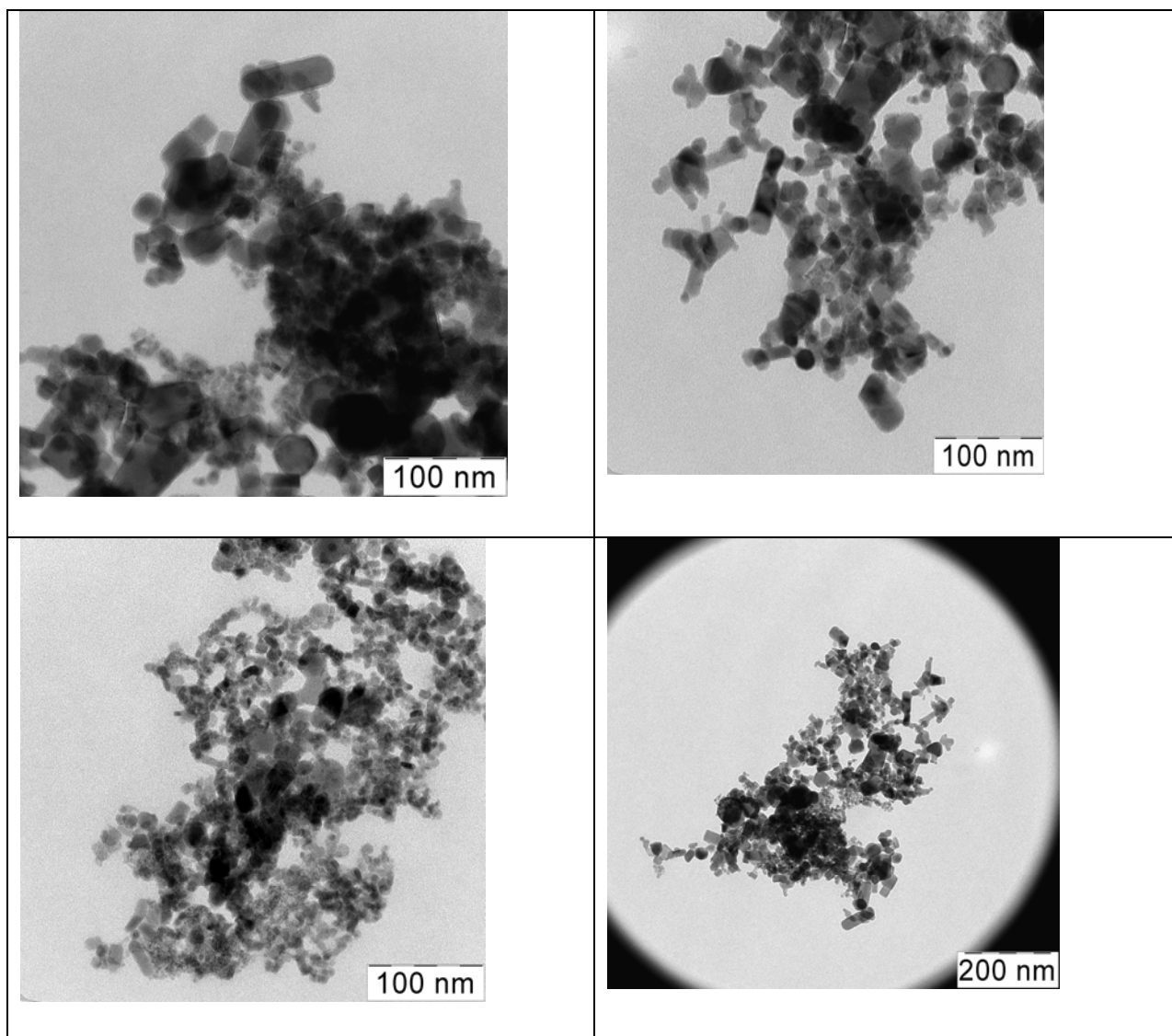


Рис. 1.2.6. Микрофотографии никель/углеродного нанокompозита



Рис. 1.2.7. Распределение частиц по размеру металл/углеродного нанокompозита

Описанные выше наноккомпозиты исследованы с помощью ИК спектроскопии. ИК-спектры медь/углеродного и никель/углеродного наноккомпозита приведены на рис. 1.2.8. Подготовка образцов для ИК спектроскопического исследования осуществлялась смешиванием в агатовой ступке порошка металл/углеродного наноккомпозита с 1 каплей вазелинового масла до получения однородной пасты с последующим исследованием полученной пасты на приборе. В связи с использованием при съемке спектров вазелинового масла можно ожидать появление сильных полос в области $2750 - 2950 \text{ см}^{-1}$.

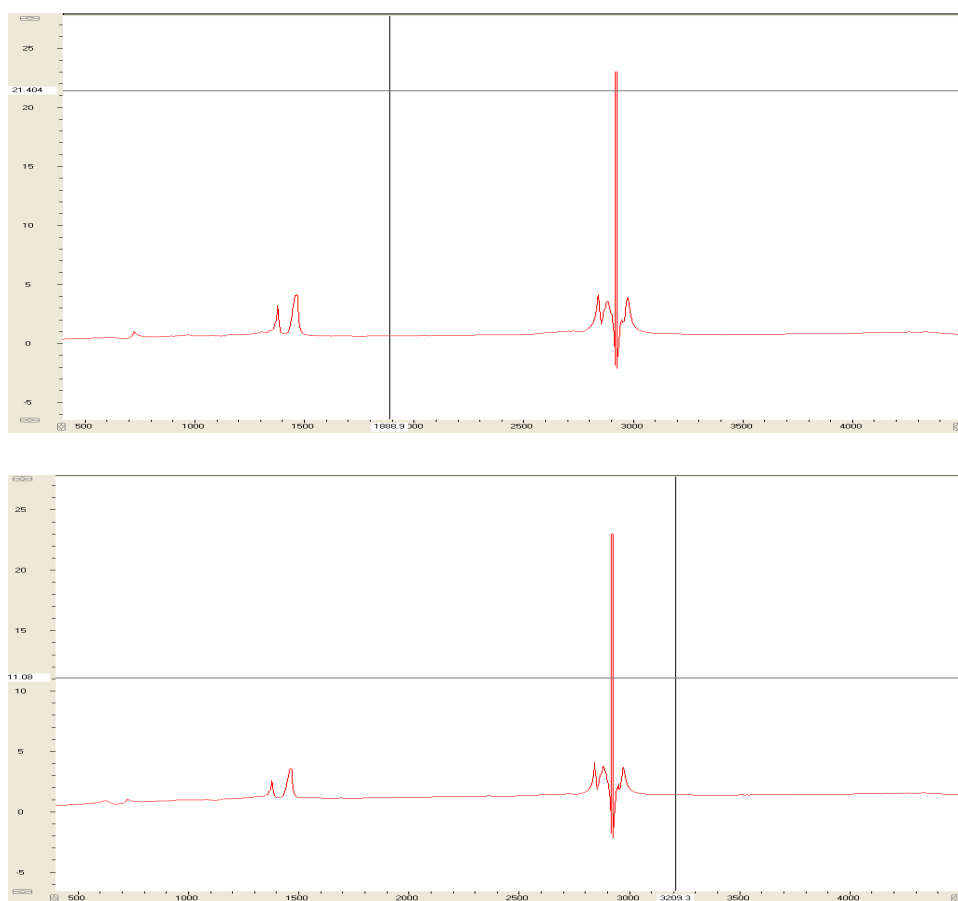


Рис. 1.2.8. ИК спектры порошка медь/углеродного наноккомпозита (А),
никель/углеродного наноккомпозита (Б)

На ИК-спектрах (рис. 1.2.8) двух нанокомпозитов зафиксированы общие области поглощения ИК-излучения. В дальнейшем оценка проводилась тех полос, которые проявляются на спектрах и имеют наибольшую относительную площадь. Наблюдается отличие в интенсивности и количестве полос поглощения в области $1300\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, что подтверждает различную структуру композитов. В области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ отмечены полосы очень слабой интенсивности, которые могут быть отнесены к колебаниям двойных связей (точнее π -электронов), скоординированных с металлами. В случае Cu/C нанокомпозита слабое поглощение отмечено при 720 см^{-1} .

В случае Ni/C нанокомпозита, кроме этого поглощения появляется поглощение еще при 620 см^{-1} .

В ИК спектре медь/углеродного нанокомпозита отмечены две полосы, имеющие высокую относительную площадь:

при 1323 см^{-1} (относительная площадь – 9,28)

и при 1406 см^{-1} (относительная площадь – 25,18).

Эти полосы можно отнести к скелетным колебаниям полиариленовых колец.

В ИК спектре никель/углеродного нанокомпозита в большей степени проявляется полоса при 1406 см^{-1} (относительная площадь – 14,47).

Согласно проведенным исследованиям методом просвечивающей электронной микроскопии для медь/углеродного нанокомпозита характерно формирование углеродных нанопленочных структур, состоящих из углеродных нитей. В отличие от него в никель/углеродном нанокомпозите формируются углеродные волокнистые структуры, в том числе нанотрубки.

В области $2800-3050\text{ см}^{-1}$ находятся несколько полос поглощения, которые приписывают валентным колебаниям С-Н связей в ароматических и алифатических соединениях. Эти полосы поглощения связаны с наличием в пробе вазелинового масла. Наличие металла в композите сложно выявить, так как металл стабилизирован в углеродной наноструктуре. Вместе с тем следует отметить, что нанокомпозиты, по-видимому, неодинаково влияют на структуру вазелинового масла. Интенсивности и количество полос для Cu/C и Ni/C нанокомпозитов разные:

- а) для медь/углеродного нанокомпозита в указанной области пять полос, а суммарная интенсивность соответствует по относительной площади – 64,63
- б) для никель/углеродного нанокомпозита в той же области четыре полосы с суммарной интенсивностью (относительной площадью) – 85,6.

Далее рассмотрим результаты исследование синтеза наноструктур в сложных гелях поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). В нанореакторы этих гелей вводятся водные растворы хлоридов металлов. С помощью ДТА-ТГ исследования показано, что основные химические превращения в нанореакторах, сопровождаемые выделением воды и хлористого водорода, происходят в температурном интервале $130-150^{\circ}\text{C}$. После термохимической обработки при выдерживании определенного температурного режима (до 400°C) получен нанопродукт, содержащий металл и металлсодержащие соединения, координированные на $\text{C}=\text{C}$ и $=\text{N}+=$ группировки. Отмечено, что с ростом температуры увеличивается

кристаллическая фаза в нанопrodukтах в виде графитированных пленок и нанотрубок.

Исследование процесса получения и готовых нанопrodukтов проведены методами ИК-спектроскопии, ДТА-ТГ, просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции.

ИК - спектроскопическое исследование проведено с использованием ИК-Фурье спектрометра SPECTRUM 100 с приставкой МНПВО в диапазоне частот $4000 - 650 \text{ см}^{-1}$. Образцы в виде пленок одинаковой толщины помещались между KBr стеклами.

ТГ–ДТА исследования осуществлены на дериватографе DIAMOND TG/DTA в атмосфере воздуха при нагреве от 50 до 800°C (или от 50 до 500°C) со скоростью $10^{\circ}/\text{мин}$ (или $5^{\circ}/\text{мин}$) в платиновых тиглях.

Исследование структуры и состава нанопrodukтов проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции электронов на электронном микроскопе JEM–200CX с ускоряющим напряжением 160 кВ. Перед исследованием образцы диспергировали ультразвуком в изопропиловым спирте до получения однородной суспензии, после чего каплю полученной смеси наносили на аморфную углеродную пленку на медной сетке и высушивали.

Сравнение ИК спектров цветных пленок, образовавшихся при взаимодействии водных растворов ПВС и солей d металлов (Co, Ni, Cu, Ag) и взаимодействии ПВС, ПЭПА и тех же растворов солей показало, что во втором случае большинство линий в спектрах становится более четко

прописанными при уменьшении полуширины линий. Особенно это заметно в области колебаний ОН и NH групп $3310\text{--}3340\text{ см}^{-1}$ и для С–Н связей при 2940 и 2910 см^{-1} . О наличии связанных аминов в этих спектрах свидетельствуют полосы в области $3350\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ и поглощение в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

По ТГ–ДТА исследованию процессы дегидрохлорирования и дегидратации в медьсодержащих комплексах протекают в более узком температурном интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$ по сравнению, например, с аналогичными процессами разложения никельсодержащего комплекса (интервал соответствует $60\text{--}260^\circ\text{C}$). Эндотермический эффект при выделении хлористого водорода и воды в случае медьсодержащих пленок зафиксирован при $143,36$ и $150,94^\circ\text{C}$, а в случае никельсодержащих пленок – при $130,34$ и $133,27^\circ\text{C}$. В первом случае потери массы резко уменьшаются с 200°C при практически постоянном экзо-эффекте, а во втором случае такой эффект наблюдается, начиная с 260°C . Такой характер кривых ТГ и ДТА обычно приписывают процессам структурирования или формирования наноструктур. По данным ТГ–ДТА установлены максимальные температуры, при которых на воздухе могут формироваться наноструктуры в нанореакторах. Для исследованных материалов максимальная температура не должна превышать 400°C (максимум экзо эффекта и разложение вещества).

Рост в полимерной составляющей исходной реакционной смеси ПВС увеличивает конкуренцию в реакциях координации металла с ПВС и ПЭПА,

что, в свою очередь, приводит к графитации и затруднениям в образовании трубчатых наноструктур. Представляет интерес тот факт, что при температурах, не превышающих 200°C , образуются зерна графита и никельсодержащих наночастиц на тонкой, дефектной пленке. С ростом температуры до 300°C процесс графитации продолжается и появляются развернутые агрегаты графитовых наночастиц на аморфной углеродной нанопленке с отдельными наночастицами, содержащими никель. Дальнейший рост температуры до 400°C приводит к сворачиванию кристаллических углеродных нанопленок (рис. 1.2.9), образованию складчатых углеродных образований и формирований в виде «шурупов» (рис. 1.2.10).

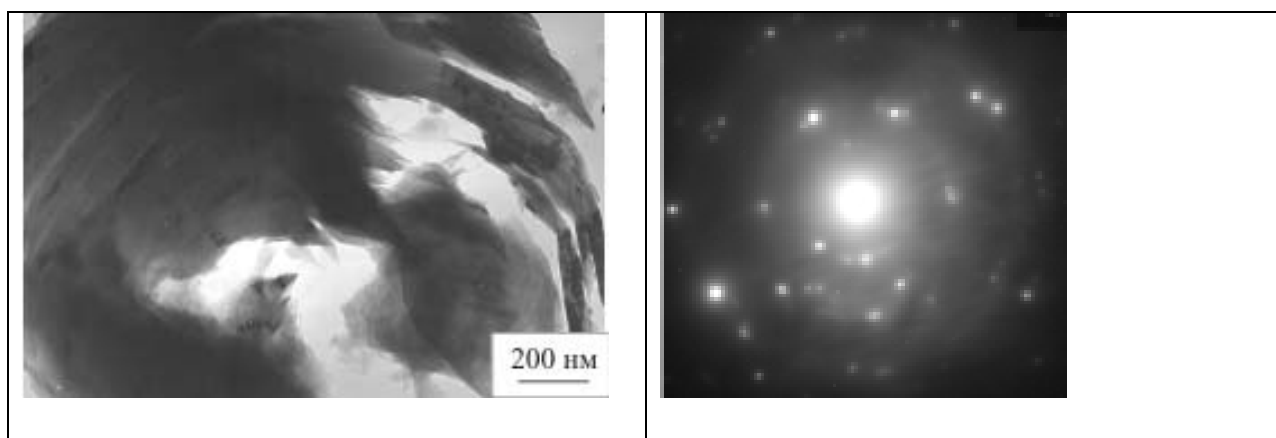


Рис. 1.2.9. Фотография (а), иллюстрирующая сворачивание графитовой пленки, и картина микродифракции электронов (б)

На основании проведенных исследований можно определить механизм получения наноструктур и нанокомпозитов в нанореакторах полимерных матриц.

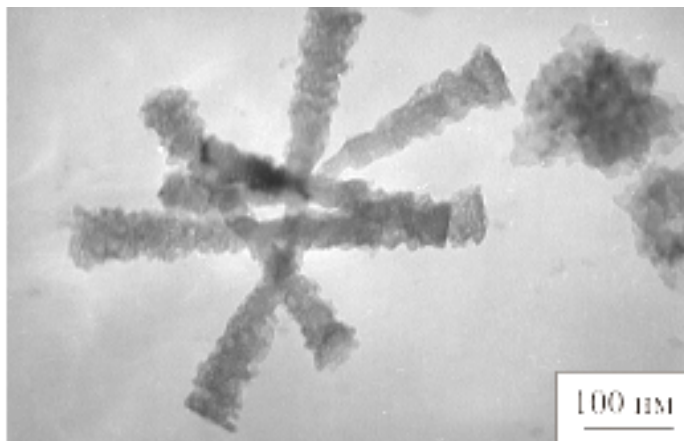


Рис. 1.2.10. Фотографии углеродных пленок в виде «шурупов», содержащих частицы никеля

Основными принципами нанохимии, согласно определению, является помещение взаимодействующих химических частиц в нанореактор, в котором формируется переходное состояние, близкое к желаемому продукту реакции. Такое состояние может быть реализовано путем ограничения поступательных движений реагирующих частиц за счет предварительного формирования кластеров металлсодержащей фазы, координирующей вокруг себя химические частицы и образующей переходное состояние в сформированном нанореакторе для дальнейшего протекания окислительно-восстановительного процесса с получением металл/углеродного нанокompозита (М/С НК). Формирование кластеров, а в дальнейшем кристаллов металлсодержащей фазы определяется природой металла, его координационным числом и окислительно-восстановительным потенциалом. Форма, размеры и энергетическая характеристика образующегося нанокompозита определяются формой, размерами и поверхностной энергией кластера металлсодержащей фазы, зависящими от координационных

взаимодействий металла с функциональными группами полимерной фазы матрицы. Поэтому при образовании нанореакторов, заполненных металлсодержащей фазой в матрице поливинилового спирта (ПВС) и полученных при взаимодействии растворов хлоридов металлов (меди, никеля, кобальта) и ПВС, после высушивания и образования цветных ксерогелей использовали просвечивающую оптическую микроскопию и атомную силовую микроскопию для определения размеров, формы и энергетических характеристик соответствующих нанореакторов. При проведении в них окислительно-восстановительных процессов в узких температурных интервалах (около 200 и до 400°C) реализация образованного в нанореакторе переходного состояния приводит к формированию металл/углеродных нанокомпозиов, близких по форме и размерам к зеркальным отражениям нанореакторов. Процесс образования нанореакторов с металлсодержащей фазой внутри проводится также путем механохимического смешения металлсодержащей и полимерной фаз в присутствии активных сред. Установлено, что изменение кристалличности и природы полимерной фазы (матрицы) существенно влияет на размеры и форму нанореакторов и, соответственно, на размеры и форму создаваемых нанопродуктов. Таким образом, создание нанокомпозиов должно обеспечиваться определенными пространственно-энергетическими условиями. Для перехода из организованного переходного состояния в нанокомпозиовы необходимо использовать еще один принцип нанохимии, который непосредственно связан с самоорганизацией системы и заключается

в осуществлении направленного энергетического потока в нанореакторе. Энергетический поток строго регламентирован по величине, которая устанавливается с помощью ДТА-ТГ исследований и расчетным путем. Прогноз возможности взаимодействий металлсодержащей и полимерной фаз при разных элементных составах, разных соотношениях фаз, а также прогнозирование вероятных размеров и форм нанокомпозитов проводится с помощью методов квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования. Для вычисления температурно-временных режимов процессов получения нанокомпозитов использовались видоизмененные уравнения Аврами. Полученные медь-, никель-, кобальт- и железо/углеродные нанокомпозиты достаточно полно охарактеризованы. Кроме определения их формы, размеров, состава, удельной поверхности, измерены атомные магнитные моменты металлов и сняты ИК спектры. На основании ИК спектроскопического исследования полученных металлсодержащих нанокомпозитов определена частота их скелетных колебаний, которая близка к ультразвуковой (УЗ) частоте (1013 Гц). Этим объясняется выявленный факт увеличения интенсивности полос в ИК спектрах тонкодисперсных суспензий (золей) нанокомпозитов при введении их в сверхмалых количествах (0,01 – 0,0001%) в соответствующие жидкие среды. В том случае, когда имеет место взаимодействие наночастиц с молекулами среды с изменением химических связей, отмечено изменение волновых чисел некоторых полос ИК спектра с уменьшением их пиковой интенсивности. В зависимости от природы тонкодисперсной суспензии или

золя через определенный период отмечается «возврат» от возбужденного состояния к первоначальному колебательно-вращательному состоянию среды, что можно связать с затуханием волны колебаний, распространяющихся от нанокompозита в среду или композицию, в которую вводят тонкодисперсные суспензии. При этом модифицирующий эффект нанокompозита на композицию и свойства материала снижается. При модификации тонкодисперсными суспензиями различных композиций выявлен наибольший положительный эффект изменения свойств материалов для случаев, когда рост интенсивности полос в ИК спектре соответствующей суспензии был близок к максимуму. Этот факт связан с активностью нанопродукта. При понижении активности модифицирующего агента наблюдается уменьшение эффекта. Например, при модификации клеев горячего отверждения тонкодисперсной суспензией, содержащей 0,0001% медь/углеродного нанокompозита, адгезионная прочность возрастала на 80% (рис. 1.2.11.).

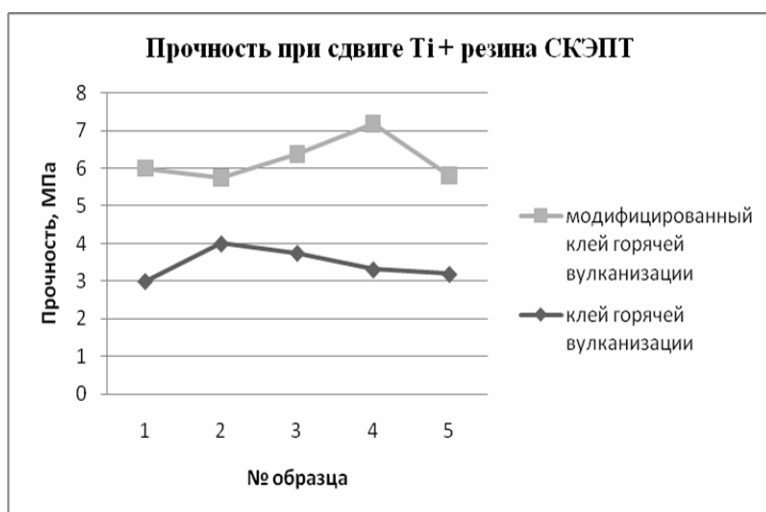


Рис. 1.2.11. Результаты модификации клеевых соединений при введении 0,0001 медь/углеродного нанокompозита

Через 20 дней использование той же суспензии привело к росту адгезионной прочности только на 20%. Активировать такие суспензии при ИК спектроскопическом контроле можно с использованием УЗ диспергаторов.

1.3. Квантово-химическое моделирование нанореакторов и процессов получения в них наноструктур

Исследования в области получения и применения наноструктур предваряются построением соответствующих компьютерных моделей. Такой подход позволяет ставить и решать новые проблемы исследования, как на теоретическом уровне, так и на стадии процесса образования наночастиц. При исследованиях наносистем широко используются полуэмпирические методы квантовой химии.

На сегодняшний день существует большое разнообразие программных комплексов по квантовой химии, позволяющий решать широкий класс стандартных задач применительно к различным молекулярным системам. Преимуществом такого программирования является возможность наглядного изображения графической структуры молекулы, изменение геометрических параметров при оптимизации химической системы, визуализация полученных в результате расчетов молекулярных орбиталей, потенциалов в двумерном и трехмерном изображении.

В главе представлен квантово-химический анализ возможности образования нанотубулярных структур в процессе дегидрополиконденсации

углеводородов в присутствии ультрадисперсных частиц переходных металлов и их солей. Рассматриваемые реакции протекают в расплавах, то есть в конденсированной фазе, при сравнительно низких температурах.

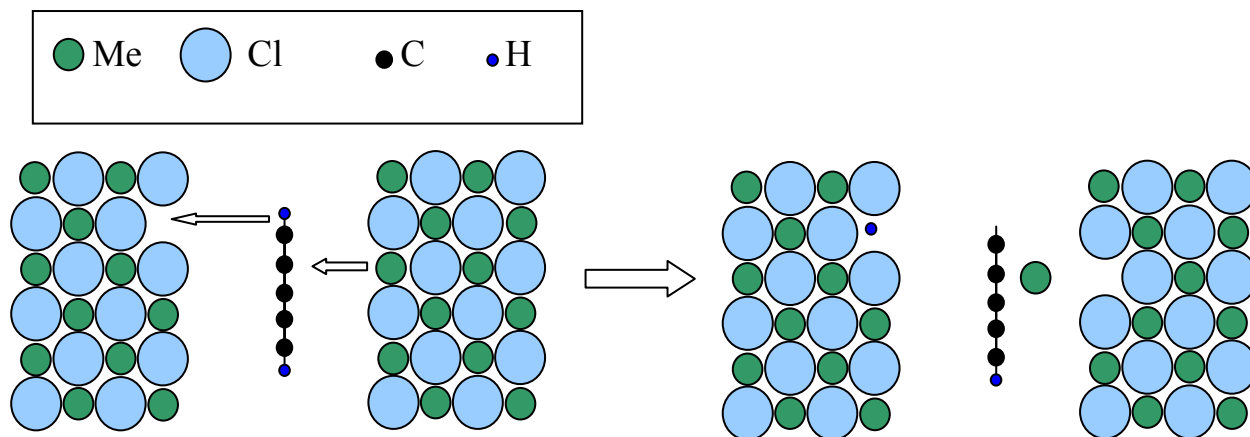


Рис. 1.3.1. Общая схема процесса стимулированной дегидрополиконденсации ароматических углеводородов в присутствии солей переходных металлов.

Основное внимание уделяется системам, образованным ароматическими углеводородами, переходными металлами и их хлоридами. Прямое квантово-химическое моделирование химических процессов в таких системах не представляется возможным, поэтому проводится расчет отдельных модельных фрагментов, и исследуются отдельные взаимодействия, которые определяют протекание процесса. Подбор модельных систем проводится для проверки гипотетического механизма реакции, показанного на рис. 1.3.1. В соответствии с этим механизмом, молекулы углеводорода попадают в межслоевое пространство эвтектического расплава хлорида металла. Далее подвижные катионы вступают во взаимодействие с ароматическими кольцами, дестабилизируя их структуру и облегчая дегидрирование. В результате водород уходит с

молекул углеводородов на комплексные анионы, присутствующие в расплаве наряду с катионами металлов. На заключительной стадии реакции молекулы углеводорода полимеризуются на поверхности металлических наночастиц. Таким образом, возможно образование металлических нанокластеров в углеродной оболочке, в том числе, нанотубулярных структур.

Можно предположить, что ключевую роль в рассматриваемом процессе играют следующие элементарные взаимодействия:

взаимодействие углеводородов с частицами металлов и их хлоридов

отрыв атома водорода от бензольного кольца

взаимодействие водорода с хлором и комплексным анионом

рост углеродной частицы при удалении водорода

В квантовохимических расчетах использовались следующие модельные системы:

бензол и катион переходного металла

система, образованная комплексным анионом или хлором и водородом или протоном

углеродная лента в цилиндрическом поле

углеродный кластер со свободными связями

На различных этапах исследования использовались различные энергетические модели. Моделирование систем, образованных бензолом и ионом металла, проводилось в рамках первопринципного метода Хартри - Фока в базисе TZV [21, 22] с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений MP2. При этом использовался программный комплекс

GAMESS [23]. Сначала проводилась оптимизация геометрической структуры комплексов из различных начальных положений составляющих молекулярных фрагментов. Оптимальное положение катиона металла находится на оси бензольного кольца. Расчеты показывают, что под влиянием ионов кобальта и никеля симметрия бензольного кольца понижается (рис. 1.3.2), тогда как остальные ионы не вносят значительных искажений в симметрию. Энергии взаимодействия бензольного кольца с катионами различных металлов приведены в табл. 1.3.1 (первая строка). Для оценки энергии взаимодействия катиона металла с ароматическим кольцом использовалась следующая формула:

$$E_{\text{Ме-кольцо}} = [E(\text{C}_6\text{H}_6) + E(\text{Me}^+n)] - E(\text{C}_6\text{H}_6\text{Me}^+n)$$

Здесь $E(\text{C}_6\text{H}_6)$ и $E(\text{Me}^+n)$ – энергии изолированных бензольного кольца и катиона металла, $E(\text{C}_6\text{H}_6\text{Me}^+n)$ – энергия комплекса.

Расчеты показывают, что наиболее сильное взаимодействие наблюдается в случае комплекса с Ni^{+2} . После оптимизации геометрии комплекса была рассчитана энергия, необходимая для удаления из него протона. Результаты расчетов приводятся во второй строке табл. 1.3.1 Из данных таблицы следует, что присутствие металла в 2-3 раза снижает энергию отрыва протона. Наибольший эффект наблюдается для комплексов с Mn. Качественные выводы сохраняются при расчетах комплексов, в которых молекула бензола заменена на молекулу нафталина. Кроме того, рассчитывались комплексы, в которых катион металла заменялся на соответствующий хлорид.

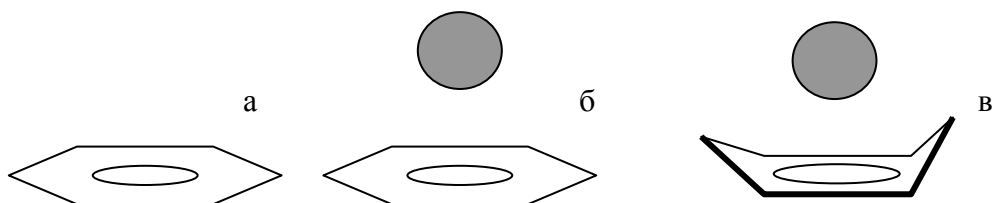


Рис. 1.3.2. Взаимодействие катиона металла с бензольным кольцом. а) бензольное кольцо, б) взаимодействие без искажения кольца (случай ионов Cr^{+2} , Mn^{+} , Fe^{+2} , Cu^{+}), в) искажение плоскости кольца под влиянием ионов Co^{+} и Ni^{+2}

Таблица 1.3.1.

Первая строка – энергии взаимодействия иона переходного металла и бензольного кольца. Вторая строка – энергия отрыва протона от комплекса (в ккал/моль). Расчеты методом TZV/MP2.

$CrC_6H_6^{+2}$	$MnC_6H_6^{+}$	$FeC_6H_6^{+2}$	$CoC_6H_6^{+}$	$NiC_6H_6^{+2}$	$CuC_6H_6^{+}$	C_6H_6
99,30	82,68	151,83	71,72	189,19	53,38	
147,03	120,37	171,09	297,02	140,83	299,64	419,98

Таблица 1.3.2

Энергии взаимодействия протона с комплексными анионами (в ккал/моль).

Расчеты методом TZV/MP2

$NiCl_4^{-2}$	$MnCl_6^{-3}$	$FeCl_6^{-4}$	$CuCl_4^{-}$	$AlCl_4^{-}$	Cl^{-}
-370,27	-521,52	-550,79	-270,41	-435,20	-323,90

Эксперименты показывают, что протоны вступают во взаимодействие с комплексными анионами, присутствующими в расплаве. В дальнейшем из реакционной среды в атмосферу выделяется HCl. В рамках метода TZV/MP2 были рассчитаны энергии взаимодействия протона и комплексных анионов.

Рассчитанные энергии для различных типов комплексных анионов и иона хлора приводятся в табл. 1.3.2.

Постепенное дегидрирование углеводородов приводит к образованию С-С связей между различными молекулами бензола с последующей полимеризацией. Было проведено моделирование системы из 20 молекул бензола, из которых была удалена часть атомов водорода. Моделирование проводилось с использованием полуэмпирической модели PM3. Образовался углеводородный кластер неправильной структуры, преимущественно с sp^2 – гибридизацией атомов углерода. Расчет показывает, что для образования нанотубулярной структуры необходимо наличие дополнительного ориентирующего фактора.

В качестве такого фактора могут выступать металлические наночастицы. Для определения возможности образования углеродных оболочек на поверхностях металлических кластеров наноскопических размеров было выполнено сравнение потенциала взаимодействия катиона с углеродным кольцом и энергии изгиба графитовой плоскости, исследованной нами ранее [24]. Расчеты показывают, что образование искривленной углеродной оболочки энергетически выгодно на поверхности наноскопических кластеров всех рассмотренных металлов. Также проводились молекулярно-динамические исследования поведения полиароматических углеродных лент во внешних полях. При этом энергия взаимодействия внутри углеродной подсистемы рассчитывалась в рамках полуэмпирической модели сильной связи в параметризации [25],

неоднократно апробированной нами ранее для расчета равновесной структуры и различных свойств оболочечных углеродных кластеров – фуллеренов и нанотрубок. Влияние металлической частицы имитировалось внешним полем, его сила была оценена из проведенных расчетов взаимодействия бензольного кольца с атомами и ионами металлов. Моделирование выявило возможность образования наноструктуры с ядром, состоящим из металлического кластера и полиароматической углеродной оболочки. Кроме того, из расчетов следует, что присутствие катиона металла приводит к дестабилизации молекулы бензола в целом. Ослабление С-С связей молекулы оказывается сильнее, чем ослабление С-Н связи. Металл способствует искривлению планарной структуры молекулы, облегчая образование тубулярной структуры в процессе полимеризации.

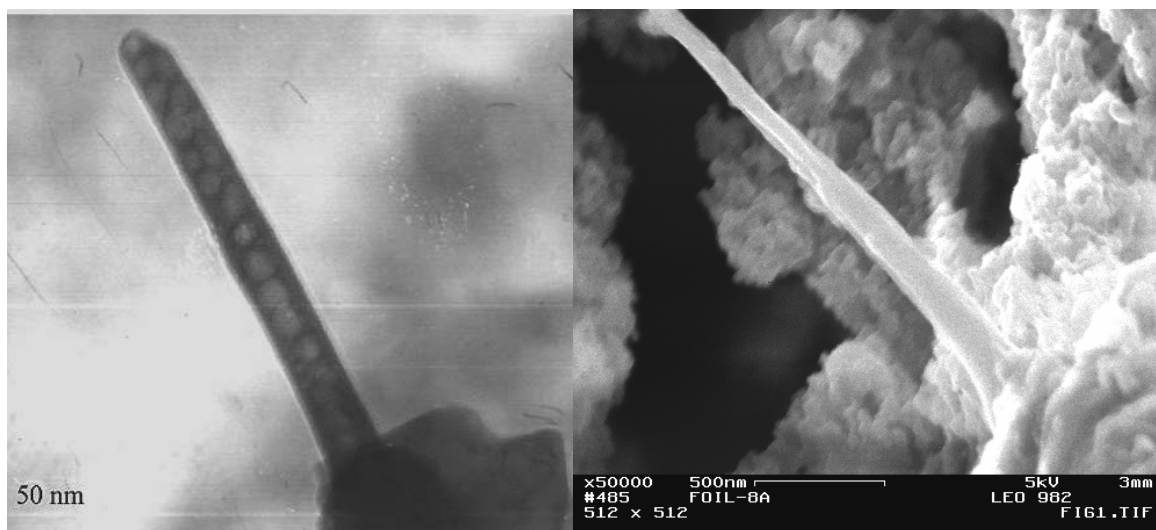


Рис. 1.3.3. а) углеродная трубка, полученная в объёме расплава, б) трубка, полученная на поверхности фольги (среда синтеза состояла из антрацена, хлоридов алюминия, натрия и никеля, взятых в мольных соотношениях (1:10:10:2))

Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты, подтверждают возможность образования нанотубулярных углеродных структур, инкапсулированных кластерами переходных металлов. Процесс стимулированной карбонизации может протекать в рамках механизма, показанного на рис. 1.3.1. В рамках расчетов были выявлены зависимости параметров реакций от используемого переходного металла. Эти тенденции подтверждаются экспериментально. На рис. 1.3.3. показаны наноструктуры, полученные в рамках рассмотренной методики.

Процессы низкотемпературного формирования углеродных наноструктур могут происходить и в других системах, содержащих переходные металлы и органические соединения. В качестве более эффективного углеродного сырья для получения трубчатых наноструктур могут выступать различные углеродные полимеры, обеспечивающие выделенную ось в реакционной среде. Вокруг этой оси возможно формирование вытянутой трубчатой структуры. В частности, в среде, состоящей из поливанадиевой кислоты и поливинилового спирта при температурах, близких к температуре плавления, так же, как и в случае с хлоридами металлов, формируется слоистая структура. В межслоевом пространстве может происходить процессы дегидратации, дегидрирования и затем карбонизации. Фрагмент кристаллической структуры поливанадиевой кислоты показан на рис. 1.3.4.

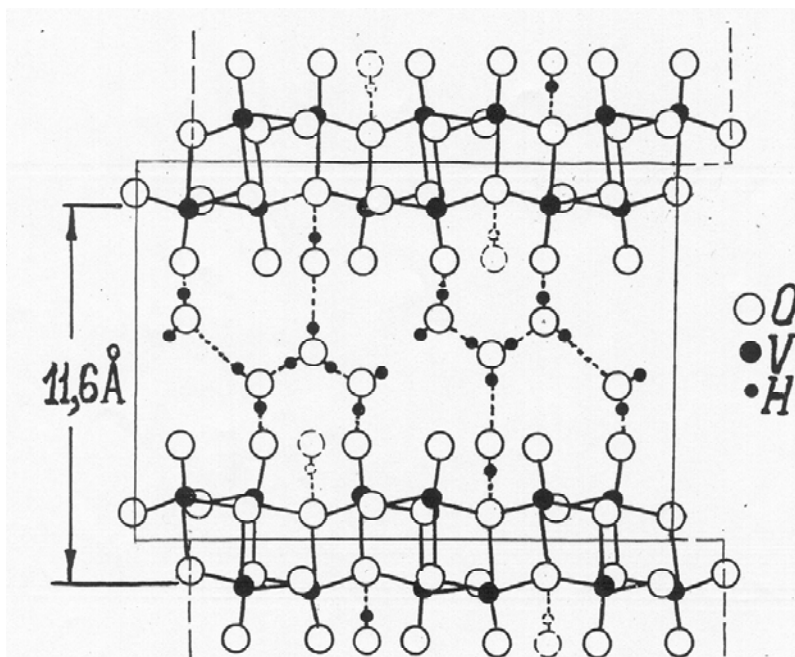


Рис. 1.3.4. Кристаллическая структура поливанадиевой кислоты [26].

Слои образуются пирамидами, в центрах которых располагаются атомы V, образующие связь с пятью атомами O. Был проведен квантовохимический анализ реакций, которые могут происходить в рассматриваемой системе. Расчеты проводились в рамках первопринципного метода Хартри-Фока в базисе TZV. Использовался программный продукт GAMESS. Проводилась оптимизация геометрической структуры различных модельных систем с последующим исследованием поведения их комплексов при различных взаимных расположениях. Во всех вычислительных экспериментах поливиниловый спирт имитировался молекулой этанола.

Как показано на рис. 1.3.4., отдельные слои оксида ванадия отделены друг от друга, а свободные валентности атомов кислорода частично скомпенсированы водородными связями с молекулами воды, поэтому в дальнейшем рассматривается взаимодействие молекулы этилового спирта с единственным слоем оксида ванадия. В работе приводятся расчеты, в

которых слой оксида ванадия заменялся системой из двух пирамид, соединенных через кислородный мостик. При этом химическая связь атомов кислорода с атомами ванадия соседних пирамид, удаленных из модельной системы, имитировалась атомами водорода. Было рассмотрено два типа модельных систем: оборванные связи всех атомов кислорода скомпенсированы водородом, сохранены оборванные связи атомов кислорода.

Расчеты показывают, что в случае взаимодействия молекулы этилового спирта с фрагментом первого типа возможен переход атома водорода с группы OH молекулы на одну из OH-групп фрагмента. В дальнейшем от фрагмента отделяется молекула воды. Кроме того, ослабляется связь атома ванадия с одним из атомов кислорода, выступающим из слоя, в результате OH группа переходит на оборванную связь кислорода в этиловом спирте с образованием группы COOH. Рассмотренный вычислительный эксперимент указывает на возможность развала слоев оксида ванадия под воздействием OH – групп углеродных полимеров. В то же время, рассмотренная реакция может быть объяснена только влиянием граничных условий на модельном фрагменте.

В рассмотренной модельной системе взаимодействие этилового спирта со слоем оксида ванадия стимулирует разрушение слоя на отдельные кластеры и дегидрирование углеводородной системы.

В целом на основании квантово-химического анализа и экспериментальных данных можно сделать выводы о возможности

низкотемпературного синтеза углеродных нанотубулярных структур в широком классе слоистых систем, содержащих ионы переходных металлов и комплексные анионы. В качестве перкурсоров (источников углерода) могут выступать различные углеводороды, помещенные в межслоевое пространство. Пространство между слоями системы в этом случае выступает в качестве наноскопического химического реактора с активными и подвижными стенками, выступающими в качестве стимуляторов реакции, поглотителей некоторых продуктов, обеспечивающими необходимые внешние поля и ориентирующими образующиеся наноструктуры для образования необходимых морфологий продуктов реакции.

В качестве еще одного примера компьютерного моделирования далее представлен упрощенный вариант вероятных процессов при получении металл/углеродных наноструктур в матрице поливинилового спирта.

Варианты возможных процессов при взаимодействии поливинилового спирта с оксидами 3d-металлов были рассмотрены в рамках квантово-химического приближения ZINDO/1, реализованного в программном продукте HyperChem v.6.03. ZINDO/1 относится к полуэмпирическим методам расчета, является вариантом метода INDO, адаптированного для проведения расчетов молекул, включающих атомы переходных элементов. ZINDO/1 позволяет вычислять энергетику и геометрию молекул, содержащих переходные металлы [27]. Позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии.

Полуэмпирические методы решают уравнение Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются следующими допущениями:

расчет ведется только для валентных электронов;

пренебрегаются интегралы определенных взаимодействий;

используются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей;

используются некоторые параметры, полученные в эксперименте.

Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений [28].

Основное назначение нанореакторов состоит в содействии образования активированного комплекса и снижении энергии активации основной реакции между реагентами. Для осуществления таких процессов целесообразно предварительно сделать выбор полимерной матрицы, в которой в виде нанопор или крейзов будут соответствующие процессу нанореакторы. Такой выбор может быть осуществлен с помощью компьютерной химии. В последующем вычислительный эксперимент проводится непосредственно с реагентами, помещенными в нанореактор с соответствующими геометрическими и энергетическими параметрами.

Примеры таких расчетов в гелях поливанадиевой кислоты и ее производных, а также в гелях поливинилового спирта были приведены в работах [29, 30]. Экспериментальное подтверждение правильности выбора полимерных матриц и нанореакторов для получения

углеродметаллсодержащих наноструктур есть в работах [31–33]. Квантово-химическое исследование проводили с выделением фрагментов полимерных цепей с введением в модель ионов или оксидов соответствующих металлов. При использовании в построении матрицы и нанореакторов нескольких видов полимерных и олигомерных веществ в модели используют фрагменты соответствующих видов веществ. Получение определенного результата вычислительного эксперимента проводится поэтапно. Любые превращения на начальных стадиях учитываются в последующих стадиях.

Определение размеров и формы образующихся наноструктур проводится с помощью методов молекулярной механики с большим массивом атомов. При этом первоначально фиксировались макромолекулярные системы, которые в настоящее время признаны наноструктурами. Прогностические возможности вычислительного эксперимента: а) определение возможности образования наноструктур определенной формы при использовании соответствующих металлсодержащих и полимерных веществ; б) выявление оптимальных соотношений металлсодержащих и полимерных компонентов для получения необходимого нанопродукта.

Также рассмотрены вероятные процессы взаимодействия оксидов никеля с фрагментами молекулы поливинилового спирта (ПВС). Оценка возможности взаимодействия молекул проводилась по изменению длины связей в молекулах в результате оптимизации геометрии, которая показывает взаимодействие системы и устойчивость ее.

В результате были получены следующие данные. Происходит ориентация фрагментов макромолекулы поливинилового спирта относительно неорганической молекулы. ОН-группы фрагмента макромолекулы ориентированы на полярную молекулу оксида никеля. Исследования по внедрению молекулы оксида никеля в пространство между органическими молекулами показали возможность проникновения неорганической фазы с образованием координационных связей в межмолекулярное пространство. Формирование структуры макромолекулы происходит под действием оксида никеля, как следствие этих процессов полученная структура расположения макромолекул влияет на размеры и форму будущих металлических и металлоксидных наночастиц.

После стабилизации системы происходит значительные изменения длин связей. В табл.1.3.3 представлены длины связей в молекулах до и после оптимизации геометрии.

Таблица 1.3.3.

Длины связей в молекулах до и после оптимизации геометрии

Система	Связь	Длина связи, до оптимизации, Å	Длина связи, после оптимизации, Å
Пентандиол – 2,4 и оксид никеля	Ni - O	1,790	1,830
		1,790	1,840
		1,790	1,864
		1,790	1,942
	O - H	1,018	1,186
		1,046	1,260

Гептантриол-2,4,6 и оксид никеля	Ni - O	1,790	1,895
		1,790	1,869
		1,790	2,236
		1,790	2,110
	O - H	1,020	3,389
	C - H	1,099	2,018
3,5- дигидроксипентен- 1 и оксид никеля	Ni - O	1,790	3,639
		1,790	2,186
	C - H	1,090	1,246
	O - H	1,092	1,853
Пентадиен – 1,3 и оксид никеля	Ni - O	1,790	1,937
		1,790	3,080
	C - H	1,100	1,940

С ростом числа OH групп оксид никеля в большей степени изменяется с разрывом Ni-O-Ni связей. Существенные изменения происходят при появлении двойных связей. Оксиды никеля, кобальта, меди и железа по данным литературных источников, применяются как катализаторы процессов дегидратации, дегидрирования и образования полиароматических и углеродных веществ. Согласно выполненным теоретическим моделям энергетически наиболее предпочтительны процессы дегидратации и дегидрирования с образованием координационных соединений на первом этапе взаимодействия.

Данные выполненных теоретических моделей дают представление о возможных химических процессах в смеси поливинилового спирта и оксид металла. Согласно полученным результатам первоначально формируются координационные соединения с ионными и координационными связями между макромолекулами поливинилового спирта и оксидами металлов подобно образованию поливинилтитанатов. Образование координационных соединений подтверждает изменение цвета полимерных композиций при введении соединений металла. Например, прозрачные пленки интерполиэлектrolитных комплексов в результате приобретает окраску, характерную для соответствующих комплексно связанных ионов [34]. В случае Cu(II) они становятся ярко-синими. Изменение цвета геля поливинилового спирта наблюдается при введении водных растворов хлоридов металлов в матрицу [35]. В процессе взаимодействия полученного полиена с оксидами металлов происходит восстановление металла с образованием углеродной оболочки. По данным теоретических моделей взаимодействия органических соединений и оксида никеля подтверждено образованием координационных соединений. Согласно литературным источникам [34, 35] другие металлы: медь, кобальт и железо также будут формировать координационные связи при взаимодействии с поливиниловым спиртом. Поэтому подобраны соотношения компонентов согласно координационным взаимодействиям. Для соединений никеля, кобальта, меди мольное соотношение компонентов = 1:4 (металл : число функциональных групп ПВС), для соединений железа мольное соотношение компонентов 1:6

(металл : число функциональных групп ПВС). Полученные данные квантово-химических расчетов согласуются с работами [27, 36].

Согласно [37] процессы формирования углеродных наноструктур в определенном температурно-временном режиме можно описать уравнением Аврами, в котором определяющими параметрами являются продолжительность и температура.

1.4. Прогнозирование условий получения металл/углеродных нанокомпозитов и экспериментальные методы определения температурных интервалов процессов формирования наноструктур

Согласно уравнению Аврами в формировании наноструктур определяющим параметром служит температурно-временной режим.

В статье [38] рассмотрены модели процессов в нанореакторах, предполагающие движение заряженной частицы и потоков электронов в электрических полях нанореакторов различной формы. При этом предполагается, что работа по перемещению заряда соответствует энергии химической реакции окислительно-восстановительного процесса при формировании в нанореакторах наноструктур согласно следующим уравнениям:

общая зависимость —

$$\frac{N_p}{N_r} = \exp\left[\frac{nF\Delta\varphi}{RT}\right]; \quad (1.4.1)$$

для нанореактора, образующего цилиндрическое электрическое поле –

$$\frac{N_p}{N_r} = \exp\left[\frac{2nFq \ln r}{\varepsilon lRT}\right]; \quad (1.4.2)$$

для нанореактора, представляющего собой межслойное пространство между плоскостями,

$$\frac{N_p}{N_r} = \exp\left[\frac{4\pi nFqd}{\varepsilon SRT}\right]; \quad (1.4.3)$$

для нанореактора, представляющего собой полость между коаксиальными цилиндрами, –

$$\frac{N_p}{N_r} = \exp\left[\frac{2nFq \ln(r_2/r_1)}{\varepsilon lRT}\right]; \quad (1.4.4)$$

для сферического нанореактора –

$$\frac{N_p}{N_r} = \exp\left[\frac{nFqr}{\varepsilon RT}\right], \quad (1.4.5)$$

Буквенные обозначения в этих уравнениях обозначают следующие параметры:

$\frac{N_p}{N_r}$ – константа равновесия процесса;

N_p – мольная доля продуктов;

N_r – мольная доля реагентов;

n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

F – число Фарадея;

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов, возникшая в граничном слое при протекании процесса;

R – газовая постоянная;

T – температура;

q – распределенный заряд на поверхности стенки нанореактора;

r – радиус цилиндрического или сферического нанореактора;

l – длина цилиндрического нанореактора;

ε – относительная диэлектрическая постоянная;

d – расстояние между плоскостями межслойного нанореактора;

S – площадь поверхности плоскости межслойного нанореактора;

r_2 и r_1 – радиусы нанореактора, представляющего собой коаксиальный цилиндр, в котором с индексом 2 – внешний цилиндр, а с индексом 1 – внутренний цилиндр.

Приведенные уравнения (1.4.1–1.4.5) соответствуют уравнениям (4–8) статьи [38].

В случае протекания окислительно-восстановительного процесса для доли образовавшихся наноструктур (при соответствующей степени восстановления металла) предлагается видоизмененное уравнение Аврами –

$$W = 1 - k \cdot \exp \left\{ -\tau^\beta \exp \left[\frac{nF\Delta\varphi}{RT} \right] \right\}, \quad (1.4.6)$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий температурный фактор, β – число степеней свободы, изменяющийся от 1 до 6 и показывающий направленность процесса (одномерный (линейный), двумерный (образование пленок), многомерный (образование пространственных структур)). Уравнение (1.4.6) соответствует уравнению (12) статьи. Если k в этом уравнении принять равным единице и рассматривать процесс, в котором происходит восстановление меди с одновременным образованием наноструктур определенной формы, то доля таких формирований или степень превращения может быть связана с продолжительностью процесса.

Экспериментальное моделирование получения нанопленок после совмещения соединений меди с поливиниловым спиртом при 200°C показало, что оптимальное время, при котором доля нанопленок приближается к 100% равно 2,5 часа. Это соответствует рассчитанному значению по представленному выше уравнению Аврами. Расчеты проведены при предположении образования нанокристаллов меди на нанопленках. Отмечено, что ионы меди преимущественно восстанавливаются до металла. Поэтому для расчета принято, что β равно 2 (двумерный рост), потенциал окислительно-восстановительного процесса при восстановлении иона меди до металла ($\Delta\phi$) равен 0,34 В, температура (T) равна 473 К, число Фарадея (F) соответствует 26,81 (А·час/моль), а газовая постоянная равна 2,31 (Ватт·час/моль·град). Анализ размерности свидетельствует о безразмерности

соотношения $\frac{nF\Delta\varphi}{RT}$. Расчеты проведены при изменении продолжительности процесса с шагом 0,5 часа:

Продолжительность, часы	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Содержание нанопленок, %	22,5	63,8	89,4	98,3	99,8

В случае сворачивания нанопленок в свитки с медными нанопроволоками β принимается равным 3, температура увеличивается до 400°C, оптимальное время, когда степень превращения достигает 99,97%, соответствует продолжительности, равной двум часам, что также совпадает с экспериментом.

Согласно результатам расчетов при соблюдении определенных условий выдержки системы в большей степени на величину доли наноструктур оказывает продолжительность выдержки.

По аналогии с вышеприведенными расчетами параметры α и ν следует рассматривать как величины, которые отражают переход от начального до конечного состояния системы и представляют собой соотношения активностей состояний системы или колебательных статистических сумм (частот колебаний).

В условиях, приведенных выше, в ходе процесса происходит изменение линейных размеров меди (от радиуса иона до радиуса атома) и углерод–углеродной связи (от C–C до C=C).

Полагаем, что электронная структура иона и атома меди взаимодействуют с электронами соответствующих связей, образуя слой с

линейным размером $r_i + l_{C-C}$ в начальном состоянии и слой размером $r_a + l_{C=C}$ в конечном состоянии. Тогда уравнение для содержания нанопленок в системе можно записать –

$$W = 1 - \exp \left\{ -\tau^\beta \cdot \frac{r_a + l_{C=C}}{r_i + l_{C-C}} \right\} \quad (1.4.7)$$

При этом r_i для Cu^{2+} равен 0,082 нм, r_a для четырехкоординированного атома меди соответствует 0,113 нм, длина связи C–C равна 0,154 нм, а C=C связи – 0,142 нм. Представляя соотношение активностей как соотношение соответствующих линейных размеров, и принимая величину β равной 2, изменяя при этом τ в тех же интервалах, что и ранее, получим следующее изменение степени превращения от продолжительности процесса –

Продолжительность, часы	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Содержание нанопленок, %	23,7	66,0	91,2	98,7	99,9

По аналогии с предыдущими, уравнение (13) из статьи можно представить, изменяя параметр ν на соотношение частот колебаний связей ν_{is}/ν_{fs} , меняющихся в ходе процесса. При этом ν_{is} соответствует частоте скелетных колебаний связи C–C 1100 см^{-1} , ν_{fs} – симметричным скелетным колебаниям C=C связи при 1050 см^{-1} . Уравнение в этом случае выглядит следующим образом –

$$W = 1 - \exp \left\{ -\tau^\beta \cdot \frac{\nu_{is}}{\nu_{fs}} \right\} \quad (1.38)4.$$

Для рассматриваемого примера содержание нанопленок в % будет меняться с изменением продолжительности следующим образом –

Продолжительность, часы	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Содержание нанопленок, %	23,0	64,9	90,5	98,5	99,9

Сопоставление результатов расчетов содержания одного и того же нанопродукта с изменением только продолжительности процесса при неизменности других условий, но с использованием различных параметров, которые претерпевают изменения в ходе процесса, показывает близкие результаты и совпадение расчетного оптимального времени с экспериментальным его значением.

Таким образом, с помощью уравнений Аврами или их модифицированных аналогов можно установить оптимальную продолжительность процесса до получения соответствующего результата. Открывается возможность определения других параметров процесса и характеристик получаемых наноструктур (по форме и размерам).

Естественно, что предложенные зависимости имеют приближенный характер. При проведении расчетов необходимо учитывать изменение условий процесса, связанных с изменениями потенциалов, температур, частот колебаний отдельных групп атомов и в целом поверхностной и внутренней энергий меняющихся систем. Однако приведенные в статье и комментарии к ней гипотетические соображения могут быть полезны для

прогнозирования развития процессов формирования определенного вида наноструктур.

В данной главе кратко приводятся примеры определения температурно-временных интервалов для систем «поливиниловый спирт – соединение металла».

Температурные режимы обработки полученных смесей определялись при исследовании образцов методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГ). Целью данного исследования является установление температурных областей, в которых возможны процессы структурирования с образованием наноструктур. Для исследования использовали дериватограф Diamond TG/DTA. Образцы снимали в атмосфере воздуха при нагреве до 500°C со скоростью 10 град/мин в платиновых тиглях. Дериватограф Diamond TG/DTA объединяет в одном приборе две системы: термовесы (ТГ) и дифференциальный термический анализатор (ДТА).

Технические характеристики Diamond TG/DTA:

- Температурный диапазон: от 25 до 1500°C
- Диапазон / чувствительность измерения веса образца: 200 мг / 0,2 кг
- Диапазон / чувствительность измерения термоэффектов: ± 1000 мкВ / 0,06 мкВ
- Скорость сканирования: 0,010/мин – 1000/мин. На рис. 1.4.1- 1.4.4. приведены, полученные при исследовании дериватограммы.

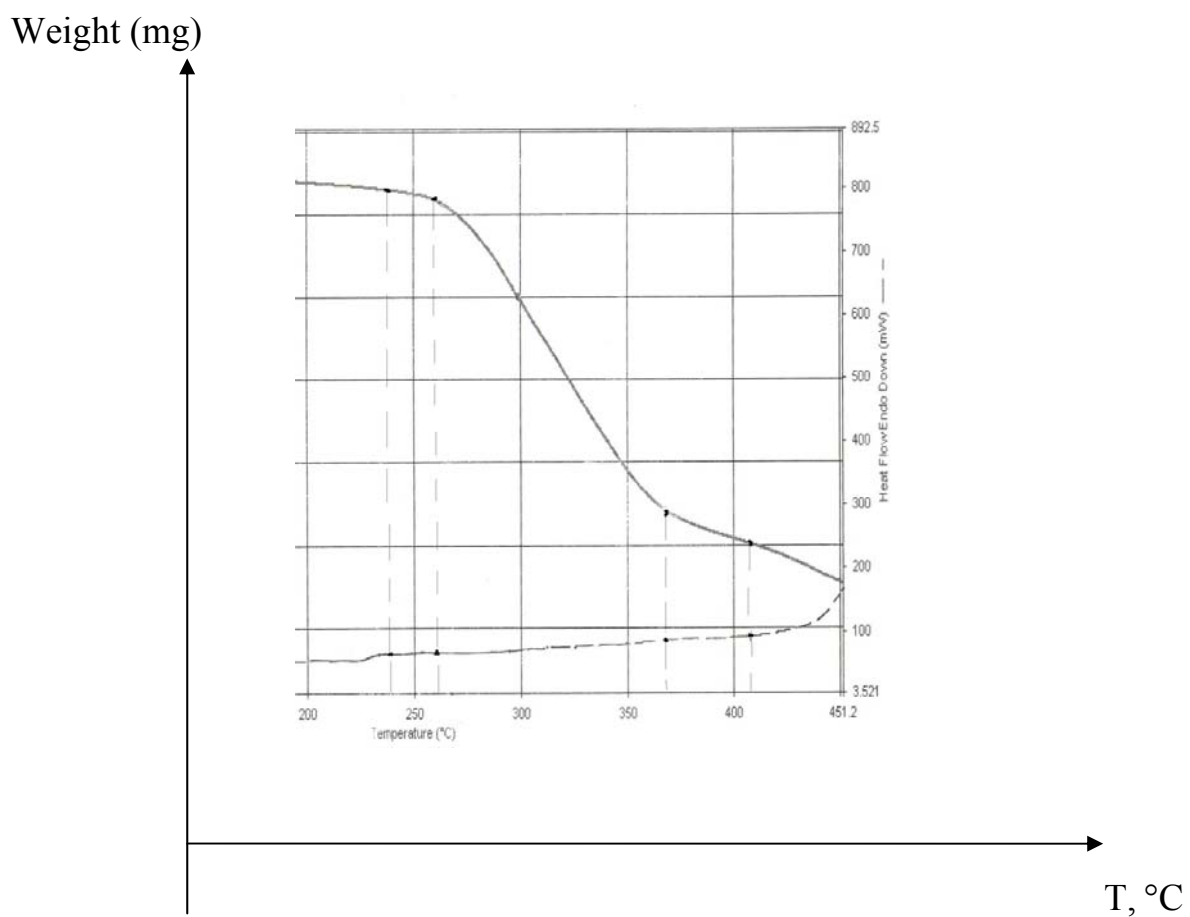


Рис. 1.4.1. ДТА-ТГ образца «поливиниловый спирт – оксид меди»

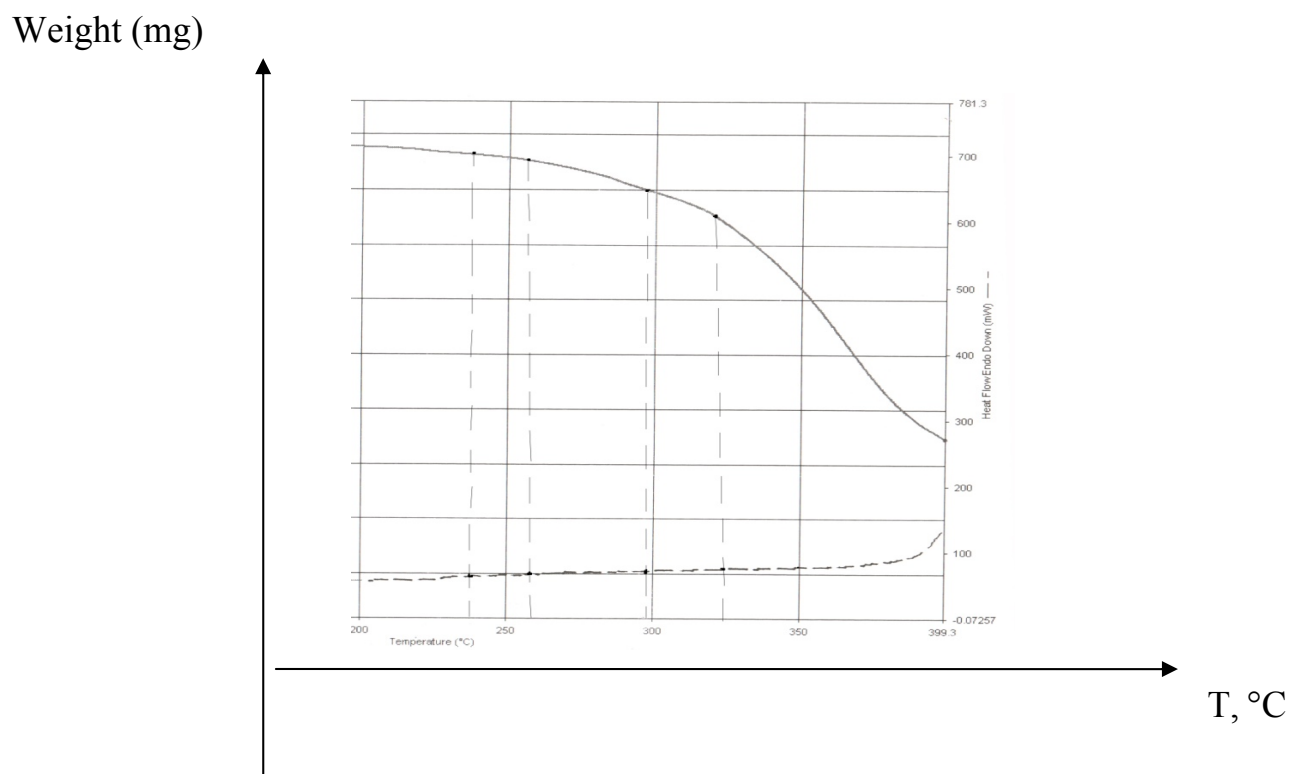


Рис. 1.4.2. ДТА-ТГ образца «поливиниловый спирт – оксид кобальта»

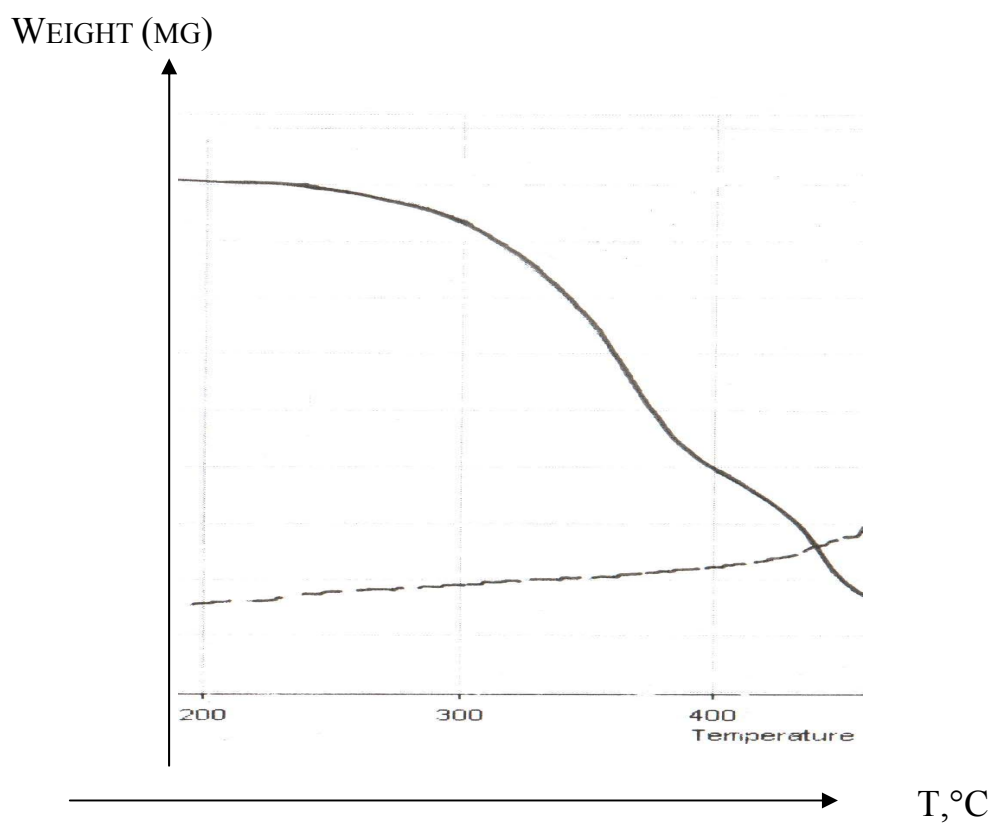


Рис. 1.4.3. ДТА-ТГ образца «поливиниловый спирт – оксид никеля»

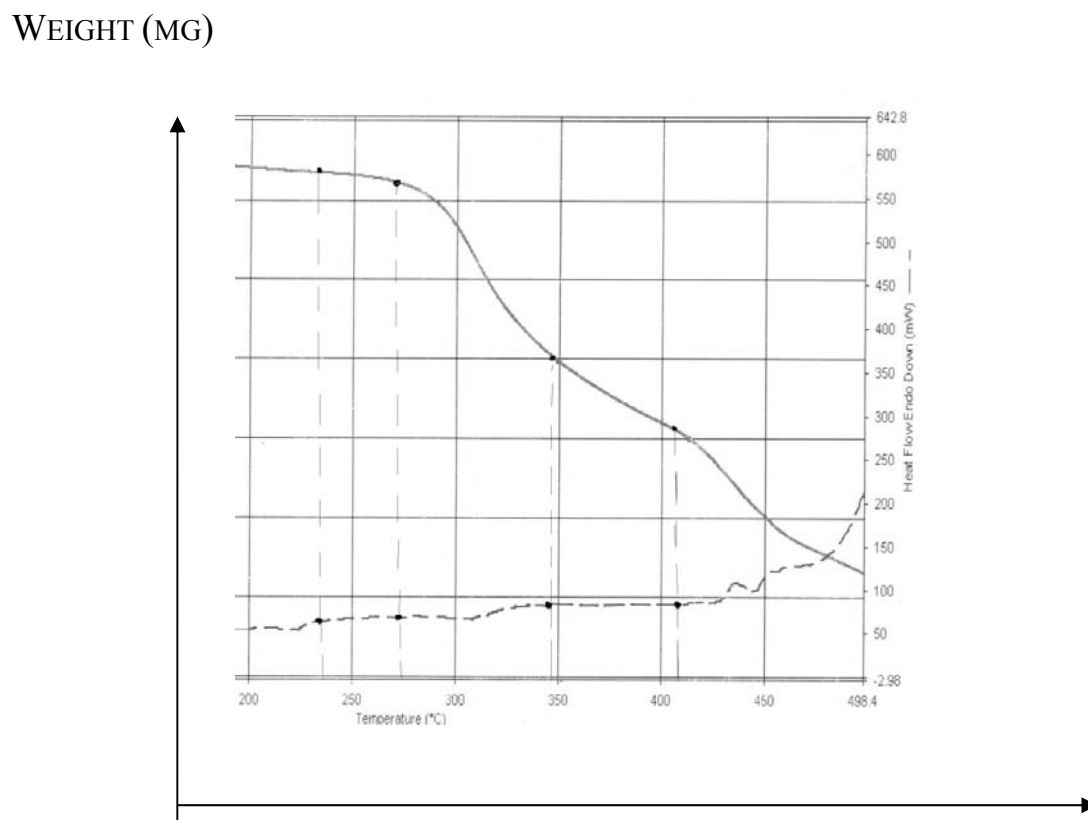


Рис. 1.4.4. ДТА-ТГ образца «поливиниловый спирт – пыль цветной металлургии»

По проведенным исследованиям следует отметить особенности процесса в зависимости от состава неорганического компонента:

По данным ТГ основная потеря массы для чистого поливинилового спирта начинается с температуры 229°C [38]. Для образцов с неорганическими соединениями «поливиниловый спирт – оксид никеля» - 300°C; «поливиниловый спирт – оксид кобальта» - 295 °C; «поливиниловый спирт – оксид меди» – 268°C; «поливиниловый спирт – пыль цветной металлургии» – 282°C. Резкое снижение массы связано с разрушением органической матрицы и формированием углеродных структур.

Экзотермический эффект, соответствующий процессу окисления характерен для всех образцов. Эффект начинается при разных температурах исследования. Для чистого поливинилового спирта экзоэффект проявляется при температуре 2860°C [39]. Для образцов с неорганическими соединениями «поливиниловый спирт – оксид никеля» - 400°C; «поливиниловый спирт – оксид кобальта» - 380 °C; «поливиниловый спирт – оксид меди» - 425 °C; «поливиниловый спирт – пыль цветной металлургии» - 430 °C.

При исследовании методом ДТА можно выделить температурные области в которых практически не происходит снижения массы, либо снижение массы значительно замедляется. Этот этап предопределяет небольшой экзотермический эффект. Обычно такие эффекты связывают с переходом системы в более стабильное состояние, которое относится к структурированию системы. В таблице 1.4.1 приведены температурные

области для разных систем, при которых происходит процесс структурирования.

Таблица 1.4.1. Области перехода структурирования в зависимости от состава композиции

Состав композиции	Температурная область, °С
Поливиниловый спирт – оксид никеля	250-260; 390-400
Поливиниловый спирт – оксид кобальта	235-260; 300-325
Поливиниловый спирт – оксид меди	240-260; 375-412
Поливиниловый спирт – пыль цветной металлургии	234-275; 350-410

Согласно полученным данным процессы термической обработки смесей отличаются друг от друга. Это объясняется в первую очередь различной активностью неорганической фазы в матрице поливинилового спирта, координационным числом металла. Температурные области определяются влиянием соединений металла на процессы связанные с изменением и структурированием полимера, что обусловлено реакциями непосредственного взаимодействия между реагентами. Совместное действие компонентов пыли цветной металлургии приводит к возникновению двух температурных областей, связанных со структурированием системы. При этом существующие температурные области в этой системе самые протяженные по сравнению с остальными системами. В процессе

структурирования для данных систем рассматриваются процессы сшивания цепей в диапазонах до 300°C или процессы графитизации и карбонизации выше 300°C. В зависимости от этапа стабилизации зависит резкий экзотермический эффект, приводящий к окислению композиции. С понижением верхней температуры стабилизации понижается температура экзоэффекта.

Исследования ДТА-ТГ легли в основу обоснования выбора температурного режима синтеза наноструктур из реакционных смесей.

1.5. Активность роста наноструктур и зависимость активности от состава, размеров, формы и способа получения наноструктур

В общей формуле для активности наночастицы –

$$a = (\varepsilon^{\circ}_s d / \varepsilon^{\circ}_v) \cdot 1/B = (\varepsilon^{\circ}_s d / \varepsilon^{\circ}_v) \cdot N/r \quad (1.5.1)$$

есть коэффициент d , отражающий среднюю толщину поверхностного слоя наночастицы, который определяется средним диаметром элементов, находящихся в поверхностном слое.

Предложенный параметр B , равный соотношению V/S при подстановке V и S в зависимости от формы соответствующего тела вращения упрощается до дроби $r(h)/N$, где $r(h)$ – линейный размер, характеризующий величину наноструктуры, а N – число, косвенно отражающее форму наноструктуры.

Для создания определенной шкалы или ряда наноструктур («надмолекул» по Русанову), ранжированных по активности, можно предложить следующую форму записи относительной активности –

$$A = (\varepsilon_S - \varepsilon_V)/\varepsilon_V = a - 1 \quad (1.5.2)$$

В этом случае можно выделить такие частицы, в которых $\varepsilon_S = \varepsilon_V$ и относительная активность равна нулю. Тогда возможно деление на активные частицы, относительная активность которых больше нуля и $a > 1$, и на пассивные частицы, у которых $A < 0$ и $a < 1$.

Подобные шкалы близки химикам, которые занимаются реакционной способностью веществ. Это шкалы констант полярности, пространственных затруднений и в определенной степени окислительно-восстановительных потенциалов.

Здесь следует сказать, что в зависимости от природы металла и углеродной оболочки в металл/углеродной наноструктуре поверхностная энергия может иметь, кроме колебательной составляющей, определенную долю энергии движения электронов.

Увеличение доли энергии электронов может привести к росту электронной плотности вблизи металла, что сопровождается увеличением дипольного момента наноструктуры. Возможен также рост возбуждения электронной оболочки наноструктуры в целом, сопровождающийся образованием координационных связей с молекулами среды. Процессы координации способствуют упорядочению системы. Увеличение энергии движения электронов может также реализоваться в виде образования

неспаренных электронов в электронных оболочках атомов металлов. Вместе с тем уменьшение размера наночастиц и возрастание роли формы поверхности приводит к существенному снижению доли электронной составляющей поверхностной энергии и одновременному увеличению доли колебательной энергии. При этом распространение колебаний в среде, как будет показано далее, приводит к самоорганизации молекул среды.

Подставив значение a вместо k в уравнение Аврами, получим зависимость доли образованных наноструктур от соотношения энергии внутренней поверхности нанореактора или поверхности наноструктуры к его или ее объемной энергии –

$$W = 1 - \exp [-\beta(\varepsilon_s/\varepsilon_v)\tau^n] = 1 - \exp [-\beta(\varepsilon_s^0/\varepsilon_v^0 \cdot S/V)\tau^n] \quad (1.5.3)$$

Если внутренние стенки нанореактора в ходе процесса становятся внешними оболочками наноструктур, то полученные наноструктуры в этом случае являются зеркальными отражениями нанореактора.

Процессы образования металлсодержащих наноструктур в углеродных или углеродполимерных оболочках в нанореакторах можно отнести к одному виду реакционных серий, пользуясь терминологией теории линейных зависимостей свободных энергий (ЛСЭ) [40]. Тогда целесообразно ввести определенные критические значения объема, поверхностной энергии внутренних стенок нанореактора, а также критическое значение температуры. В условиях, когда соотношение $\lg k/k_c$ пропорциональна $-\Delta\Delta F/RT$, соотношение W/W_c можно преобразовать в следующее выражение –

$$W/W_c = b \cdot \exp \{-(k/k_c) \cdot (\tau/\tau_c)^n\} = b \cdot \exp \{-(\tau/\tau_c)^n \exp(-\Delta\Delta F/RT)\} =$$

$$= b \cdot \exp\{(\tau/\tau_c)^n [\exp k T k_{VS} (\varepsilon_V/\varepsilon_{Vk} - \varepsilon_S/\varepsilon_{Sk}) \theta/T]\} \quad (1.5.4)$$

где b – коэффициент пропорциональности, учитывающий температурный фактор, k_{VS} – коэффициент, учитывающий корреляции $\varepsilon_V/\varepsilon_{Vk}$ и $\varepsilon_S/\varepsilon_{Sk}$, ε_V и ε_{Vk} – объемные энергии нанореактора и «равновесного» нанореактора, рассчитываемые через отношения их объемов; ε_S и ε_{Sk} – поверхностная энергия и ее равновесное значение, T и θ – температура процесса и температура равновесного процесса; τ – время, необходимое для развития процесса формирования наноструктур; n – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм наноструктур. Значения объемной и поверхностной энергий приведены после преобразования $\Delta\Delta F$ в соответствие с работами [41, 42], в которых обоснован физический смысл констант Тафта с использованием указанных энергий.

Вместе с тем доля наноструктур (W) в ходе окислительно-восстановительного процесса может быть зависима от потенциала взаимодействия стенок нанореактора с реагентами, а также числа участвующих в процессе электронов. При этом ионы металла в нанореакторе восстанавливаются, а его внутренние стенки частично окисляются (превращения углеводородных фрагментов в углеродные). Тогда изохорно-изотермный потенциал (ΔF) пропорционален произведению $zF\Delta\phi$ и уравнения Авраами в соответствии с рассмотренными выше моделями будут выражаться соответствующими формулами, одна из которых может быть –

$$W = 1 - k \exp[-\tau^n \exp(zF\Delta\phi/RT)], \quad (1.5.5)$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий температурный фактор, n – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм наноструктур; z – число электронов, участвующих в процессе; $\Delta\phi$ – разность потенциалов на границе «стенка нанореактора – реакционная смесь»; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная. При значении n , равном 1, получают одномерные наноструктуры (линейные наносистемы и узкие наноленты). Если n равно 2 или меняется от 1 до 2, то образуются плоские наноструктуры (нанопленки, круги, лепестки, широкие наноленты). Если n меняется от 2 до 3 и более, то имеют место пространственные наноструктуры. В 1.4 приведенное уравнение использовано для прогноза условий процесса в нанореакторах матрицы на основе поливинилового спирта.

Однако вернемся к анализу уравнений для оценки относительной активности наноструктур и нанореакторов. Здесь следует сказать, что возможна оценка относительной безразмерной величины активности (A) наноструктур и нанореакторов через относительные значения разности модулей поверхностной и объемной энергий к их сумме –

$$A = (\varepsilon_S - \varepsilon_V) / (\varepsilon_S + \varepsilon_V) = [(\varepsilon_S^0 d)S - \varepsilon_V^0 V] / [(\varepsilon_S^0 d)S + \varepsilon_V^0 V] =$$

$$= [(\varepsilon_S^0 d / \varepsilon_V^0)S - V] / [(\varepsilon_S^0 d / \varepsilon_V^0)S + V] \quad (1.5.6)$$

В случае, если $\varepsilon_S \gg \varepsilon_V$, значение A стремится к единице. При условии $\varepsilon_S^0 d / \varepsilon_V^0 \approx 1$ уравнение для относительного значения активности упрощается следующим образом –

$$A \approx [(S - V) / (S + V)] = [(1 - B) / (1 + B)] \quad (1.5.7)$$

Если принять то же условие для значения a , то относительную активность можно выразить через абсолютную активность –

$$A = (a - 1)/(a + 1) \quad (1.5.8.)$$

При этом если $a \gg 1$, относительная активность стремится к единице.

Предлагаемая схема получения углерод/металлсодержащих наноструктур в нанореакторах полимерных матриц включает подбор полимерных матриц, содержащих функциональные группы. В качестве координирующих функциональные группы элементов выбраны 3d металлы (железо, кобальт, никель, медь). Указанные элементы легко координируются с функциональными группами, содержащими кислород, азот, галогены. В зависимости от координирующей способности металла и условий получения наноструктур (в жидкой или твердой среде с минимальным содержанием жидкости) получают «зародыши» будущих наноструктур различных форм, размеров и состава. Целесообразно процессы координации и последующие окислительно-восстановительные процессы смоделировать с помощью аппарата квантовой химии, придерживаясь поэтапного рассмотрения в соответствии с запланированной схемой. В качестве примера можно привести моделирование процесса с образованием полиароматических наноструктур дегидрополиконденсацией бензола. Постепенное дегидрирование углеводородов приводит к образованию C–C связей между различными молекулами бензола с последующей полимеризацией. Было проведено моделирование системы из 20 молекул бензола, из которых была удалена часть атомов водорода. Моделирование проводилось с

использованием полуэмпирической модели PM3. Структура, образовавшаяся в результате вычислительного эксперимента, показана на рис. 1.5.1. Из рисунка видно, что образовался углеводородный кластер неправильной структуры, преимущественно с sp^2 – гибридизацией атомов углерода. Расчет показывает, что для образования нанотубулярной структуры необходимо наличие дополнительного ориентирующего фактора.

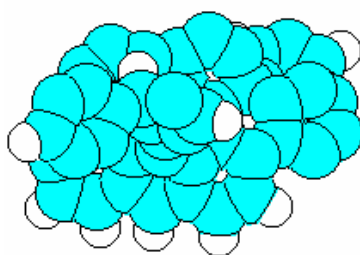


Рис. 1.5.1 Углеводородная наноструктура, образованная из частично дегидрированных молекул бензола

В качестве такого фактора могут выступать металлические наночастицы. Для определения возможности образования углеродных оболочек на поверхностях металлических кластеров наноскопических размеров было выполнено сравнение потенциала взаимодействия катиона с углеродным кольцом и энергии изгиба графитовой плоскости, исследованной нами ранее в работе [43]. Расчеты показывают, что образование искривленной углеродной оболочки энергетически выгодно на поверхности наноскопических кластеров всех рассмотренных металлов. Также проводились молекулярно-динамические исследования поведения

полиароматических углеродных лент во внешних полях. При этом энергия взаимодействия внутри углеродной подсистемы рассчитывалась в рамках полуэмпирической модели сильной связи в параметризации [44], неоднократно апробированной нами ранее для расчета равновесной структуры и различных свойств оболочечных углеродных кластеров – фуллеренов и нанотрубок. Влияние металлической частицы имитировалось внешним полем, его сила была оценена из проведенных расчетов взаимодействия бензольного кольца с атомами и ионами металлов. Моделирование выявило возможность образования наноструктуры с ядром, состоящим из металлического кластера и полиароматической углеродной оболочки. Фрагмент углеродной ленты, «намотавшейся» на поверхность воображаемого металлического цилиндра, показан на рис.1.5.2.

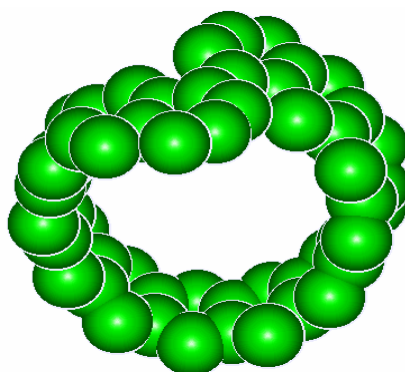


Рис. 1.5.2. Образование углеродной оболочки в цилиндрическом поле

Кроме того, из расчетов следует, что присутствие катиона металла приводит к дестабилизации молекулы бензола в целом. Ослабление С-С связей молекулы оказывается сильнее, чем ослабление С-Н связи. Металл

способствует искривлению планарной структуры молекулы, облегчая образование тубулярной структуры в процессе формирования и роста наноструктуры.

Обычно при направленном воздействии или в потоке частиц, в соответствии с теорией Пригожина [45], возрастает вероятность процессов самоорганизации. Следовательно, эти процессы должны иметь место:

- 1) при направленном взаимодействии химических частиц и активных центров в микропорах;
- 2) в поверхностных и межфазных слоях слоистых (полимерных органических и неорганических) систем;
- 3) на мембранах или в межклеточном пространстве биологических объектов.

Движущей силой процессов самоорганизации (образования наноструктур определенных форм) является разность потенциалов между взаимодействующими частицами и стенками объекта, который стимулирует эти взаимодействия. В свою очередь направленность процесса между частицами определяется взаимодействиями зарядов и диполей. При этом перемещение заряда осуществляется внешними электрическими или электромагнитными полями определенной напряженности или образующимся энергетическим полем частиц, которое меняется при взаимодействии стенок нанореакторов с увлекаемым внутрь потоком химических частиц при наличии температурного или концентрационного градиента по длине нанореактора. Например, в процессе адсорбции химических частиц с последующей их трансформацией в наноструктуры на

соответствующей металлической подложке – темплате. Здесь поток электронов, возбужденных тепловой энергией, направляется вверх. Причем флуктуации тепловой энергии на темплате определяют уровень превращений исходных соединений в наноструктуры на отдельных участках подложки [46]. При электрохимическом воздействии на угольные электроды [47] частицы углерода трансформируются в потоке ионов в наноструктуры различной формы, близкой по виду к телам вращения.

Немного отличается картина формирования наноструктур в ксерогелях и в слоистых веществах, имеющих энергетически насыщенные каналы. В этих случаях формируется поток ионизированных частиц за счет разности в заряженности стенок каналов (нанореакторов) и поступающих в каналы химических частиц, содержащихся в растворе или расплаве. При помещении матрицы между электродами под небольшим потенциалом и при испарении растворителя в вакууме или под действием температуры происходит ориентация каналов и потока ионов в них, а также превращения химических частиц различной природы (органических и неорганических) в наноструктуры.

Значительно большее количество процессов должно происходить в катодной и анодной зонах, а также в межэлектродном пространстве в нанореакторах активных слоистых сред. В этом случае необходимо учитывать, наряду с окислительно-восстановительными процессами, обменные процессы и реакции взаимодействия побочных продуктов реакций, зачастую низкомолекулярных, со стенками нанореакторов. Поэтому

представляет интерес исследование состава, структуры и создаваемого потенциала на стенках нанореакторов. Скачок потенциала на границе «стенка нанореактора – реагирующие частицы» определяется зарядом поверхности стенки и размером реагирующего слоя, которые в свою очередь зависят от подаваемой внешней энергии и поверхностной энергии слоя (энергии, запасенной при образовании нанореактора). Предположительно энергия, необходимая для получения наноструктур из их «зародышей», на порядок меньше энергии образования самих «зародышей». Если считать основным процессом, предваряющим образование наноструктур, окислительно-восстановительный процесс, то работа по переносу заряда соответствует энергии процесса формирования соответствующих наночастиц в реагирующем слое. Тогда уравнение сохранения энергии для нанореактора при образовании моля наночастиц будет выглядеть следующим образом:

$$nF\Delta\varphi = RT\ln N_p/N_r, \quad (1.5.9)$$

где n – число, отражающее заряд химических частиц, которые двигаются внутрь "нанореактора"; F – число Фарадея; $\Delta\varphi$ – разность потенциалов между стенками нанореактора и потоком химических частиц; R – газовая постоянная; T – температура процесса; N_p – мольная доля получаемых наночастиц; N_r – мольная доля исходных реагентов, из которых получают наночастицы.

Доля наноструктур (W) в ходе окислительно-восстановительного процесса может быть зависима от потенциала взаимодействия стенок

нанореактора с реагентами, а также числа участвующих в процессе электронов. При этом ионы металла в нанореакторе восстанавливаются, а его внутренние стенки частично окисляются (превращения углеводородных фрагментов в углеродные). Тогда изохорно-изотермный потенциал (ΔF) пропорционален произведению $zF\Delta\phi$ и уравнения Аврамы в соответствии с рассмотренными выше моделями будут выражаться соответствующими формулами, одна из которых может быть –

$$W = 1 - k \exp[-\tau^n \exp(zF\Delta\phi/RT)], \quad (1.5.10)$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий температурный фактор, n – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм наноструктур; z – число электронов, участвующих в процессе; $\Delta\phi$ – разность потенциалов на границе «стенка нанореактора – реакционная смесь»; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная. При значении n , равном 1, получают одномерные наноструктуры (линейные наносистемы и узкие наноленты). Если n равно 2 или меняется от 1 до 2, то образуются плоские наноструктуры (нанопленки, круги, лепестки, широкие наноленты). Если n меняется от 2 до 3 и более, то имеют место пространственные наноструктуры. Представляет интерес тот факт, что образовавшиеся формы углеродных оболочек металлсодержащих кластеров в металл/угле-родных нанокompозитах представляют собой пленки, сформированные из углеродных волокон, ассоциированных с кластерами. Это может свидетельствовать об определенной

последовательности процессов самоорганизации при повышении температуры процесса. При невысоких значениях температуры протекает одномерный рост с образованием нановолокон. Дальнейшее повышение температуры и выдержка в диапазоне около 200°C приводит к двумерному развитию процесса, а затем около 400°C происходит трехмерный рост наноструктуры. В гл.2 будет приведен примеры расчета с помощью уравнений Аврами условий процессов получения металл/углеродных нанокомпозитов. Используя видоизмененные уравнения и учитывая условия и долю полученных наноструктур, можно оценить их активность.

Экспериментальная оценка активности металл/углеродных нанокомпозитов проводится по изменению интенсивности и полуширины полос в ИК спектрах. Поскольку передача энергии среде происходит за счет колебаний наноструктур, естественно ожидать значительного увеличения интенсивности полос в ИК спектрах в области волновых чисел, близких по значению к волновым числам самих наноструктур. Увеличение интенсивности полос в ИК спектрах тонкодисперсных суспензий наноструктур может достигать значений в 8–10 раз превышающих значение интенсивности полосы колебаний, соответствующей для соответствующей группы молекул среды. Однако, что подтверждает нашу гипотезу, через определенное время интенсивность полос в ИК спектрах суспензий становится такой же или даже меньше [48], что по-видимому, связано с затуханием колебаний и образованием устойчивых агломератов наноструктуры и молекул среды. При «замораживании» эффекта

самоорганизации интенсивность полос остается по-прежнему высокой. В случае увеличения введенного количества наноструктур выше критического уровня происходит уширение полос в ИК спектрах, свидетельствующее о координационном взаимодействии наноструктур с молекулами среды. При этом процесс самоорганизации замедляется (рис.1.5.3).

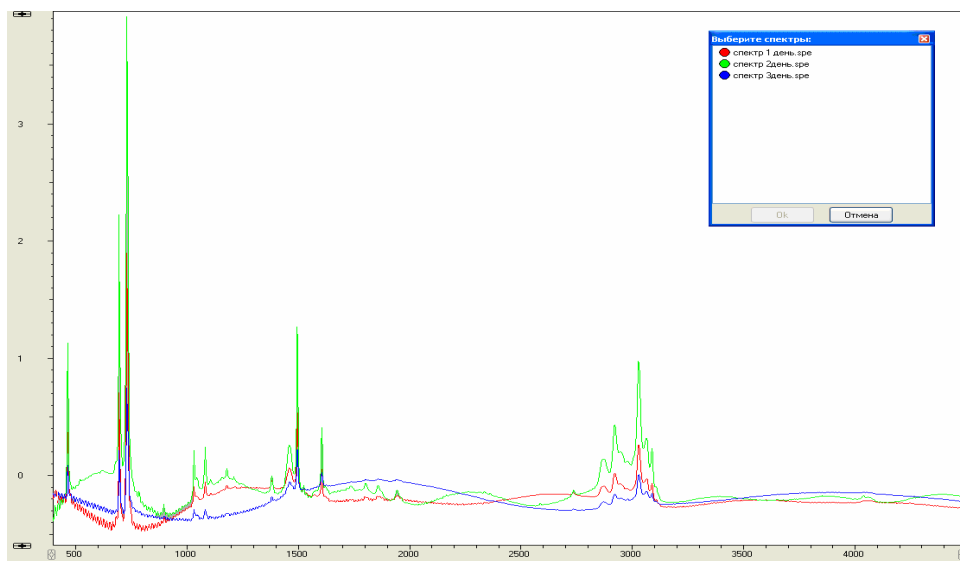


Рис. 1.5.3 Изменение интенсивности полос в ИК - спектрах ИМТГФА и ИМТГФА, содержащего 0,005% Cu/C нанокompозита, после получения суспензии (красный), через день (зеленый), через два дня (синий)

Таким образом, по ИК - спектрам можно установить оптимальное количество наноструктур, необходимое для самоорганизации среды и продолжительность сохранения активности наноструктур в среде. Увеличение количества наноструктур в изометилтетрагидрофталеовом ангидриде (ИМТГФА) приводит к уменьшению по сравнению с приведенной концентрацией интенсивности полос в ИК - спектрах и их уширению, что свидетельствует о вероятности координации и взаимодействии молекул с нанокompозитом. Аналогичный эффект по замедлению процесса

самоорганизации наблюдается при взаимодействии функционализированных металл/углеродных нанокompозитов с соответствующими средами (рис.1.5.4). На рисунке приведены в сравнении ИК спектры спиртовых тонкодисперсных суспензий медь/углеродного нанокompозита и его фосфорилированного аналога [49]. При этом отмечено снижение интенсивности ряда полос при увеличении их полуширины.

Использование той и другой суспензии в процессе модификации огнезащитных вспучивающихся клеев свидетельствует о меньшем вкладе фосфорилированного нанокompозита по сравнению с ожидаемым эффектом. При введении в композицию 0,0001% Cu/C наноструктуры примерно в шесть раз увеличивается огнезащитный эффект, а при введении того же количества фосфорилированного аналога эффект возрастает по сравнению с предыдущим только на 20%.

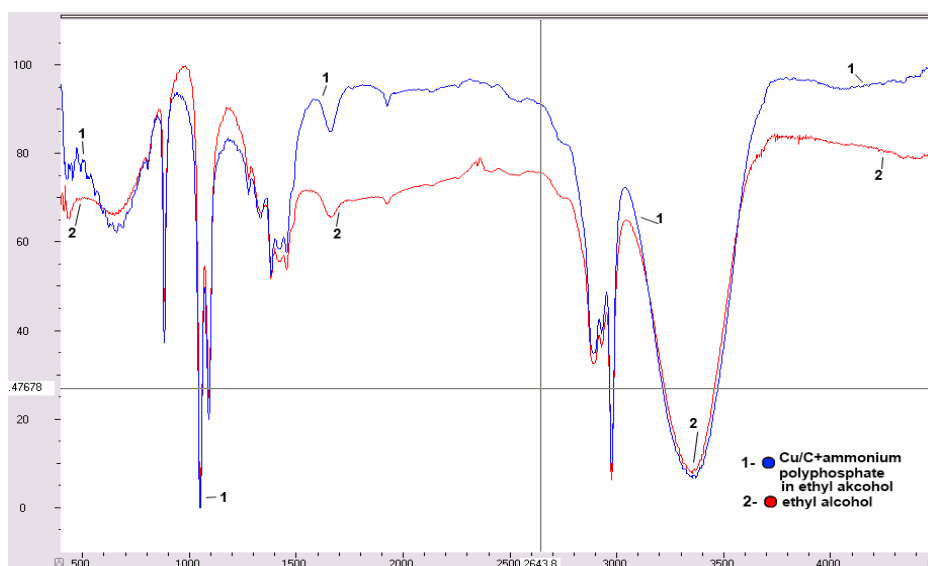


Рис. 1.5.4 Изменение интенсивности полос в ИК-спектрах суспензий, содержащих 0,0001% Cu/C нанокompозита + 0,0001% Cu/C фосфорилированного нанокompозита.

Вместе с тем за счет процессов координации (образования координационных связей) нанокомпозита с молекулами среды (спирта) стабильность соответствующих тонкодисперсных суспензий становится выше. Именно этот фактор (повышение стабильности суспензий) побуждает многих исследователей «вводить» в поверхностные слои наноструктур функциональные группы и гетероатомы.

Экспериментальная оценка колебательной составляющей поверхностной энергии по ИК спектрам и электронной составляющей по рентгеновским фотоэлектронным спектрам представляется целесообразной.

Вместе с тем при оценке активности наноструктур необходимо учитывать однородность фракционного состава. Обычно анализ размеров частиц проводится с помощью лазерных анализаторов и акустических методов. В зависимости от природы металла практически при одинаковых условиях синтеза и в одной и той же среде средний размер частиц металл /углеродных наноструктур различается. Для медь/углеродных наноструктур средний размер равен 25 нм, средний размер Ni/C наноструктур – 11 нм, средний размер Co/C и Fe/C наноструктур меняется от 14 до 17 нм [50] (рис.1.5.5).

Изменение среды приводит к изменению значений средних размеров одной и той же наноструктуры (рис. 1.5.6).

Перед определением размеров наночастиц предварительно проводят диспергирование нанопорошков в водной, водно-спиртовой, ацетоновой или бензольной и других средах с помощью ультразвукового диспергатора.

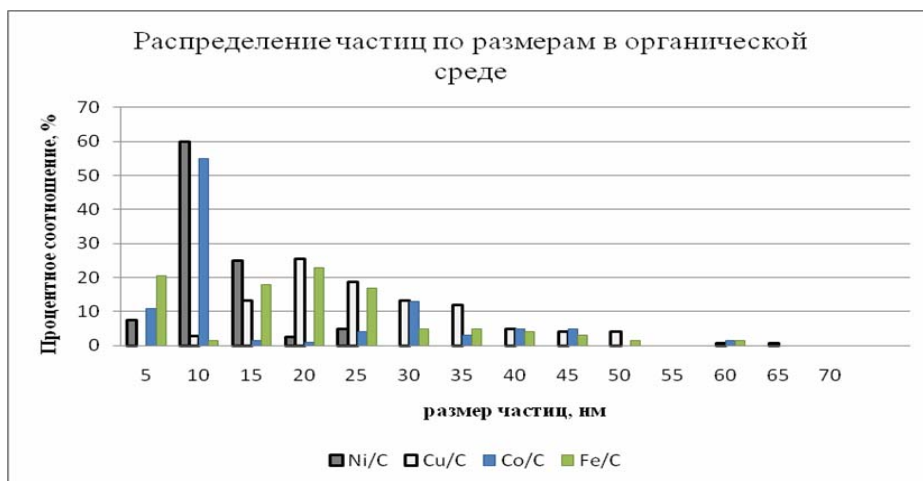
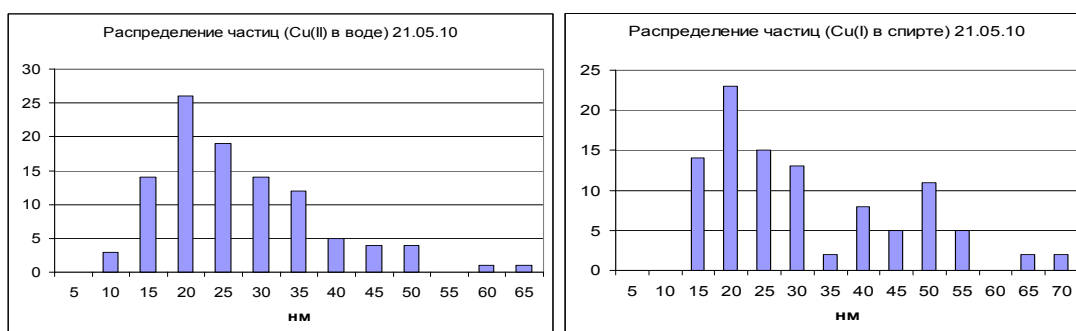


Рис. 1.5.5 Диаграммы распределения по размерам металл/углеродных НАНОКОМПОЗИТОВ



а

б

Рис. 1.5.6. Диаграммы распределения по размерам медь/углеродных наноструктур в тонкодисперсных водных (*а*) и спиртовых (*б*) суспензиях

Использование ультразвуковой обработки наноструктур в жидких средах вполне оправдано в связи с тем, что сами наночастицы колеблются с частотами, соответствующими ультразвуковым. Необходимо учитывать, что при определенных частотах и энергии ультразвука возможна ориентация и слипание наночастиц.

1.6. Методы изменения активности наноструктур, в том числе металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов

Если под активностью частицы понимать взаимодействие частицы со средой и поведение в различных материалах, то активность будет определяться поверхностной энергией (удельной поверхностью), частотой колебаний или колебательной функцией, а также химическим потенциалом наноструктуры (надмолекулы), который ответственен за образование химических связей наночастицы с молекулами среды, в которой она находится. Эти параметры взаимосвязаны друг с другом и зависят от массы частицы, морфологии и химического состава.

Предложенные параметры, по которым можно оценить активность наноструктуры, определяют основные воздействия частицы на различные среды и поведение ее в материале. К ним относятся физическое, химическое и смешанное воздействия.

Физическое воздействие на наноструктуры обеспечивается теми же способами и средствами, какими пользуются обычно при активации или возбуждении молекул веществ. К таким воздействиям относят ультразвуковую активацию наночастиц, возбуждение наноструктур токами высокой частоты, включая СВЧ воздействие, УФ излучение, механическое истирание в активных средах, влияние магнитных и электромагнитных полей. Поскольку большая часть из указанных способов влияния на наноструктуры осуществляется не непосредственно на нанопорошки, которые содержат агломераты наночастиц, а на тонкодисперсные суспензии

исследуемых наноструктур, при интерпретации результатов исследований необходимо учитывать условия активации, в особенности участие среды в процессе активации. Механохимическая и ультразвуковая обработки способствуют дополнительному измельчению металл/углеродного НК, снижают количество агломератов частиц и способствуют увеличению степени равномерности распределения частиц по объему дисперсионной среды, что является необходимым условием для получения модифицированных материалов с одинаковыми по объему свойствами. Условия УЗ активации контролируются по ИК спектрам. При этом определяется время активации при соответствующих энергии и частоте ультразвукового воздействия. Результат активации наноструктур в большей степени определяется мощностью ультразвукового воздействия на наночастицы в суспензии. Однако следует учитывать возможные химические реакции, когда при достаточно большой энергии воздействия возможны разрывы химических связей молекул среды и «прививка» образовавшихся активных химических частиц к наноструктуре. Недостаточная мощность УЗ воздействия может привести при совпадении частоты воздействия и частот колебаний наноструктуры к коагуляции наноструктур с образованием фрактальных структур. В работе [51] приведены условия механохимической и ультразвуковой обработки тонкодисперсной суспензии медь/углеродных наноструктур на основе полиэтиленполиамина. Частоты собственных колебаний медь/углеродных НС (рис. 1.6.1) находятся в диапазоне 1375-1595

см^{-1} (4,1- 4,3 1013 Гц). Эти значения превышают частоты колебаний, характерные для углеродных наноструктур на 10-25 см^{-1} .

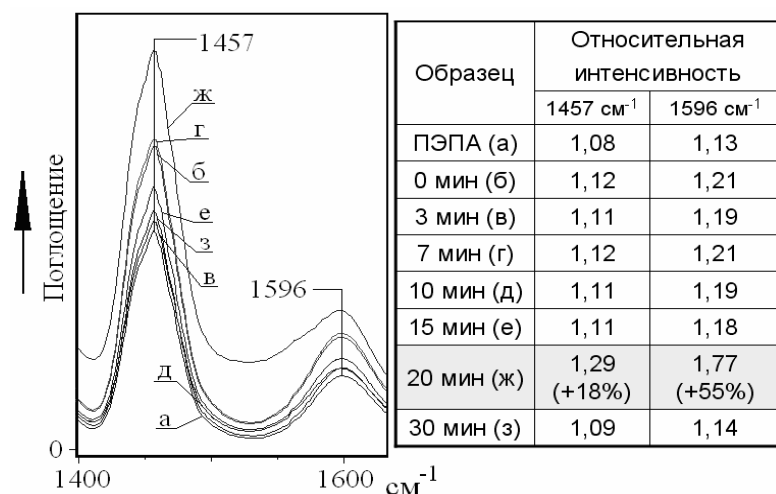


Рис. 1.6.1. ИК спектры тонкодисперсной суспензии медь/углеродных наноструктур на основе полиэтиленполиамины в зависимости от времени УЗ обработки

Данная особенность, по-видимому, обусловлена наличием ассоциированных связей углеродной нанопленочной оболочки исследованных наноструктур с металлической фазой и перетеканием электронной плотности от нее к кластеру меди. Таким образом, совпадение частот собственных колебаний частиц медь/углеродных наноструктур (1375-1595 см^{-1}) с частотой деформационных колебаний аминных групп (1457, 1596 см^{-1}) приводит к резонансному эффекту – возбуждению молекул ПЭПА, что влечет за собой структурирование среды, самоорганизацию молекул ПЭПА по водородным связям. Как следует из пояснения к рисунку, при УЗ активации в течение 20 минут наблюдается увеличение относительной

интенсивности полос деформационных колебаний (1457 и 1596 см^{-1}) аминных групп на 18 и 55% относительно ПЭПА.

В работе [52] проведено сравнение трех физических методов активации на стадии приготовления нанопористых катализаторов для получения многослойных углеродных нанотрубок. В работе определены зависимости от способа активации размеров нанопор в частицах катализаторов и их удельной поверхности.

Исследованы следующие методы активации:

ультразвуковое диспергирование (рабочая частота – 22 кГц , мощность – 2 кВт);

электромагнитное воздействие (частота электромагнитного поля – 50 Гц);

сверхвысокочастотное воздействие (частота поля – $2,45\text{ ГГц}$, мощность – $0,8\text{ кВт}$).

Наибольшая удельная поверхность катализатора формируется при активации УЗ воздействием уже через 10 с . Несколько ниже удельная поверхность катализатора достигается при электромагнитном воздействии также через десять секунд. Еще меньше удельная поверхность катализатора получается при активации СВЧ и при более длительном воздействии (30 с). Предварительная активация на стадии получения металлоксидных катализаторов позволили автору [52] добиться существенного увеличения выхода многослойных углеродных нанотрубок при повышении их качества.

Химическое воздействие на поверхность наноструктур достигается преимущественно различными вариантами функционализации нанообъектов

– модификация поверхности различными функциональными группами. В результате появляются возможности иммобилизации на поверхности нанообъектов различных молекул, увеличения стабильности коллоидных растворов. Например, взаимодействие с поверхностями некоторых наночастиц, покрытых слоями углерода с хлоридами арилдиазония при котором происходит выброс молекулы азота и ковалентное связывание арильных радикалов с поверхностью [53].

Для целого ряда перспективных областей применения наноалмазов необходимо направленно изменять физикохимию его поверхности и получать материалы с требуемыми свойствами – изменять гидрофильно-липофильный баланс поверхности, сорбционные и адгезионные свойства. Это становится возможным в результате химического модифицирования поверхности наноалмазов, причем наибольший интерес в этом плане представляет модифицирование путем ковалентной прививки [54].

Углеродные нанотрубки занимают особое место в ряду наноматериалов благодаря уникальному набору структурных, механических и электронных характеристик. Современные синтетические методы позволяют получать модифицированные нанотрубки, содержащие органические, неорганические и элементоорганические фрагменты. Широкое практическое применение находят гибриды углеродных нанотрубок с нуклеиновыми кислотами, белками и другими биологическими молекулами [55].

Магнитные наночастицы на основе металлов или оксидов, характеризующихся высокими магнитными свойствами, в первую очередь на

основе железа и его оксидов могут использоваться как новые магнитные материалы - визуализирующие диагностические агенты, системы фармацевтической доставки лекарств, препараты для лазерной и магнитной гипертермии. Успешное применение магнитных наночастиц в этой области возможно также благодаря поверхностной функционализации. Одним из наиболее эффективных методов модификации представляется ковалентное связывание органических молекул с поверхностью наночастиц [56].

Таким образом, наиболее широко применяются методы поверхностной функционализации наноструктур. Метод поверхностной модификации позволяет “привить” наноструктурам “мостик” – функциональную группу, которая схожа по химическому составу с модифицируемым веществом или дисперсионной средой промежуточного концентрата, а также может иметь центры способные вступать в реакцию с наполняемыми веществами.

“Мостики” позволяют повысить силу взаимодействия между частицами среды и наночастицами и тем самым избежать агломерации. Одним из наиболее простых и распространенных методов функционализации поверхности является метод окисления. Сейчас в процессах окисления используют такие реактивы как: азотная кислота [57], перекись водорода [58], перманганат калия [59], озон [60] и многие другие.

В работе [61] в процессе реакций окисления на поверхность наноструктуры была “привита” карбоксильная группа, которая рассматривалась как активная, способствующая поддержке связей между наноструктурой и полимером.

Функционализация наноструктур путем «прививки» карбоксильных может быть и не конечным результатом, по данным источника [62] при помощи карбоксильной группы к стенке нанотрубки были «привиты» аминные группы. Вследствие чего нанотрубка стала не только активным модификатором, но и отвердителем для эпоксидной смолы. В работе [63] описывается изготовление специального кантилевера атомно-силового микроскопа методом дальнейшей «прививки» к карбоксильной группе расположенной на углеродной нанотрубке аминной группы (рис. 1.6.1.)

Положительное влияние привитие карбоксильных групп может оказать и на приготовление суспензий.

Не менее распространенным методом функционализации является метод фторирования поверхности наноструктур. В работе [64] исходным материалом являлись однослойная нанотрубка (ОНТ). В качестве агента для фторирования был применен чистый 98% фтор F. Его разбавляли с гелием, нагревали и пропускали через реактор с образцами нанотрубок. Температура эксперимента изменялась в интервале от 150 до 600°C. В ходе вышеописанных действий на поверхности ОНТ образовались C-F связи. Источник [65] описывает возможность повышения стабильности суспензий на основе различных спиртов за счет фторирования поверхности нанотрубок и последующего образования водородных связей между спиртовой гидроксильной группой и фтором.

Также для поверхностной модификации наноструктур применяется электрохимический метод осаждения. Исследователи в работах [66, 67]

успешно использовали для поверхностной электрохимической модификации нанотрубок диазониевые соли.

Нанообъект при функционализации преимущественно становится носителем молекул и функциональных групп, которые определяют свойства нанообъекта, поведение его и соответственно дальнейшее назначение. Подобные нанообъекты находят широкое применение в качестве катализаторов, носителей биомолекул и др. Однако при этом направленное воздействие на структурирование среды снижается. Изменение способности наноструктуры инициировать процессы самоорганизации после введения на ее поверхность функциональных групп определяется природой (полярностью) группы, количеством вводимых групп или гетероатомов и, конечно, природой самой наноструктуры.

В работе [68] методом квантово-химического моделирования проведена оценка влияния природы и количества вводимых на поверхность фуллерена функциональных групп на энергии взаимодействия наноструктур с молекулами воды. Приведено квантово-химическое моделирование влияния гидроксифуллерена, фторфуллерена и аминифуллерена на водородные связи в воде.

Из приведенных данных видно, что введение гидроксифуллерена вместо молекулы воды существенно, в 2–8 раз увеличивает энергии водородных связей. В сравнении с гидроксифуллереном фторфуллерен и аминифуллерен при введении в воду уменьшают энергию водородной связи,

что может свидетельствовать о резонансном эффекте гидроксильной группы фуллерена на колебания водородной связи в кластерах воды.

Увеличение количества гидроксильных групп в гидроксифуллерене существенно снижает направленное структурирование молекул воды.

В случае моделирования взаимодействий молекул воды с тетрагидроксифуллереном количество взаимодействующих молекул, приходящихся на одну гидроксильную группу, существенно снижается.

Таким образом, процессы направленной самоорганизации среды с увеличением количества функциональных групп на поверхности наноструктуры замедляются. Это можно объяснить уменьшением колебательной доли поверхностной энергии наноструктуры.

Объяснение изменения механических и структурных характеристик с помощью процессов самоорганизации, причем при введении в материал сверхмалых количеств нанодобавки, будет не точным, поскольку в таких процессах необходимо учитывать физическую природу частицы, в том числе колебательную функцию частицы, поскольку для всех частиц присущи и корпускулярные и волновые свойства.

1.7. Основные принципы получения наноструктурированных материалов

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модификации материалов в гомеопатических дозах (менее сотых процента). Вместе с тем механизм такого влияния наноструктур на структуру

и свойства материала еще до конца не выяснен. Поэтому в данной работе приведены соответствующие объяснения и предложения, в какой-то степени, подтвержденные экспериментальными результатами авторов на примере полимерных неорганических и органических систем.

Ранее [47] было предложено рассматривать колебания наночастиц около положения равновесия, не превышающие размеров самой наночастицы. При этом энергия колебаний наноструктуры передаются окружающим ее молекулам среды. Причем с уменьшением размера наночастицы количество передаваемой энергии увеличивается. Однако при отсутствии или слабом взаимодействии наноструктуры с окружающими молекулами происходит сближение наноструктур и их коагуляция с уменьшением поверхностной энергии. В случае взаимодействия наноструктуры с молекулами среды самоорганизация среды происходит эффективно при близости или совпадении колебаний отдельных фрагментов наноструктуры и химических связей молекул среды. Эта гипотеза влияния наноструктур на самоорганизацию сред была высказана в нашей статье [69]. Процессы самоорганизации в средах и в композициях можно уподобить процессам зарождения и роста кристаллических фаз. При этом рост может быть одно-, двух- и трехмерным. Для таких процессов широко используются уравнения Аврами, которые отражают обычно долю возникающей новой фазы. Например, в работе [10] уравнение Аврами записывают –

$$v = 1 - \exp[-ktn], \quad (2.4.1)$$

где ν – степень кристалличности, τ – продолжительность, k – величина, соответствующая удельной скорости процесса, n – число степеней свободы, изменяющееся от 1 до 6.

В рассматриваемом случае степень влияния наноструктуры на активные среды и композиции определяется количеством наноструктур, их активностью в данной композиции и продолжительностью взаимодействия. Рост температуры при образовании новых фаз в самоорганизующейся среде препятствует развитию процесса. Для определения степени влияния наноструктур на процессы самоорганизации композиций предлагается следующая формула –

$$W = n/N \exp(a\tau\beta/T), \quad (2.4.2)$$

где W – степень влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды, n – число наночастиц в среде, N – число «ветвлений», обусловленных «перекрестными» влияниями на среду, a – активность наночастицы, τ – продолжительность процесса модификации среды, T – температура структурирования, степень β – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм микроструктур, образующихся в композитах. Для описания данного процесса целесообразно ввести такие критические параметры, как критическое содержание наночастиц, критическое время и критическая температура.

Экспериментальная проверка выдвинутых положений проведена на строительных композициях и различных полимерных материалах. В

соответствие с проведенными расчетами критическое содержание наночастиц для выбранных материалов соответствует 0,05%.

Определенные оптимальные содержания (в зависимости от дисперсионной среды и типа композиционного материала) составляет от 0,00001% до 0,01%.

В качестве примера рассмотрим модификацию строительной композиции [70]. Для равномерного распределения наноструктур в массе композиции получены водные тонкодисперсные суспензии углеродных металлсодержащих наноструктур. Эффективность использования сверхмалых количеств углеродметаллсодержащих наноструктур для модификации пенобетонов иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1.7.1.

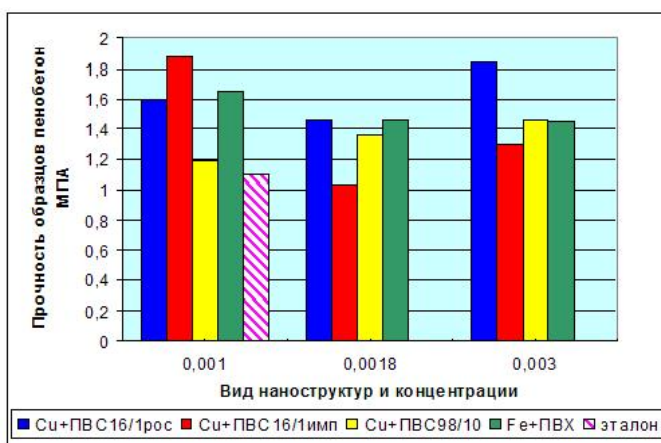


Рис. 1.7.1. Зависимость прочности пенобетона от вида нанокompозита и их процентного содержания в композиции

Введение модификатора на основе металл/углеродных наноструктур в состав композиции приводит к структурированию среды, уменьшению

количества дефектов, что улучшает физико-механические характеристики материала.

Модификация штатных рецептур клеев горячей вулканизации металл/углеродными наноструктурами (51-К-45) приводит к значительному увеличению адгезионных характеристик на всех исследованных клеевых границах (табл.1.7.1) [71].

Таблица. 1.7.1
Результаты испытаний образцов на отрыв и на сдвиг

Прочность при отрыве сотр, кгс/см ²			Прочность при сдвиге тсдв, МПа		
Штатная рецептура клея 51- К-45	Модифицированный 51-К-45		Штатная рецептура клея 51- К-45	Модифицированный 51-К-45	
	Ni/C	Cu/C		Ni/C	Cu/C
38,3	48,6	56,4	3,5	6,3	6,3

Для определения адгезионной прочности при отрыве и сдвиге рассматривалась схема - металл-адгезив-резина-адгезив-металл.

Проведенные исследования показали, что модификация штатной рецептуры клея 51-К-45 приводит не только к значительному повышению адгезионных характеристик клея, но и к изменению характера разрушения с адгезионно-когезионного на когезионный.

Присутствие в составе наноструктур соединений металла может придать конечному материалу дополнительные характеристики, например, магнитную восприимчивость и электропроводность.

Модификация сверхмалыми количествами металл/углеродных наноструктур различных материалов позволяет улучшить их технические характеристики, снизить расход материалов и расширить область их применения.

Одной из наиболее сложных задач при модификации композиционных материалов является введение нанодобавок в композит с равномерным распределением добавки в объеме материала. Для равномерного распределения наночастиц в объеме материала на данный момент широко распространенным и стандартным методом является получение тонкодисперсных суспензий и коллоидных растворов наночастиц в различных средах. В качестве дисперсионных сред могут использоваться как органические, так и неорганические соединения.

Применение определенной среды для получения суспензий, а также методы распределения в материале определяются следующими параметрами:

1) химическим составом частиц; 2) природой действия выбранной среды на остальные компоненты композита; 3) влиянием наночастиц на выбранную среду и последующее влияние наночастиц на композицию.

В зависимости от перечисленных параметров можно выделить три основных метода получения тонкодисперсных суспензий:

1) механическое измельчение в активной дисперсионной среде;

2) смешение дисперсной фазы и дисперсионной среды с помощью различных механических мешалок с высокими оборотами перемешивания;

3) ультразвуковое воздействие на композицию.

Применяют комбинированные методы, например, совмещение механического измельчения и ультразвуковой обработки, предварительную функционализацию наноструктур с целью получения устойчивой суспензии в течение длительного времени.

Каждый из перечисленных методов применяется для конкретных наноструктур и под конкретный вариант их применения. Для выбора метода получения тонкодисперсной суспензии необходимо учитывать следующие параметры:

химический состав, морфологию и размер нанообъекта;

характеристики установки, на которой планируется получение суспензии;

характеристики дисперсионной среды: химический состав, плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и др.

Необходимо отметить, что вне зависимости от перечисленных характеристик, смешение в механическом смесителе является самым продолжительным по времени среди перечисленных методов, время получения тонкодисперсной суспензии может достигать до 10-12 часов, при этом данный метод является самым щадящим и не приводит к разрушению наноструктур и нанокомпозитов.

Метод ультразвукового воздействия на сегодняшний день служит эффективным способом диспергирования наноструктур. Акустическое поле применяется как для структурирования растворов, так и для управления самосборкой в коллоидных растворах.

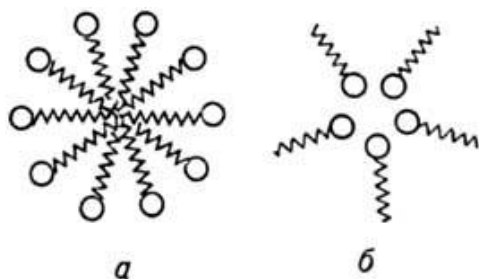
Действие ультразвука на жидкофазные и коллоидные системы основано на явлении кавитации, которое возникает в жидкости в результате местного понижения давления при прохождении акустической волны большой интенсивности. Образовавшиеся кавитационные пузырьки, перемещаясь в область с более высоким давлением, захлопываются, излучая при этом вторичные ударные волны. При этом значения локального давления и температуры повышаются в сотни раз. Это приводит к разрушению частиц материалов, освобождению их поверхности от адсорбционных и сольватных оболочек, образованию на поверхности нескомпенсированных физических и химических связей, которые способны к активному взаимодействию с молекулами химических соединений.

Устойчивость суспензии, распределение частиц по размеру в среде и физико-химические характеристики необходимо контролировать по изменению оптической плотности суспензий, вязкости. Определение размера частиц в среде может осуществляться с помощью лазерных анализаторов или акустических приборов.

Таким образом, поведение металл/углеродных наноструктур и соответственно распределение их по размерам в дисперсионной среде определяется типом среды, ее диэлектрической проницаемостью и

расположенными функциональными группами. Наибольшая стабильность наблюдается в полярных средах, об этом свидетельствует высокий, по сравнению со слабополярной средой, дзета-потенциал. Достаточно узкое изначальное распределение по размеру в среде толуола, но стабильность таких суспензий невысокая, начало видимой коагуляции в течение 3-4 дней после получения суспензии.

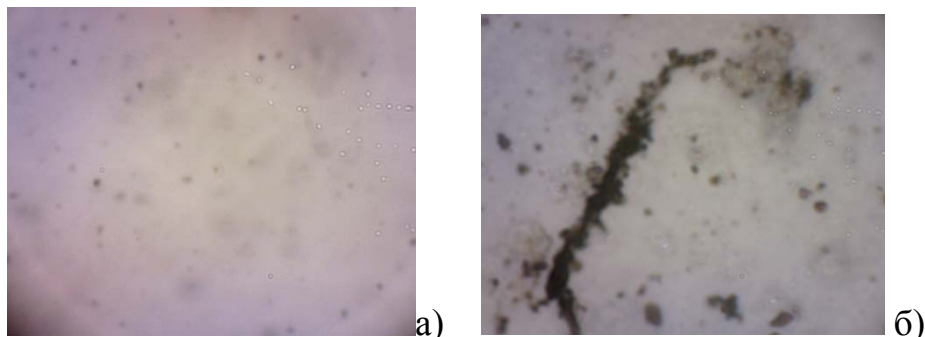
При этом, необходимо обратить внимание на поведение металл/углеродных наноструктур в поверхностно-активных веществах. Для стабилизации наноструктур и наночастиц в растворе применяют различные поверхностно-активные вещества. Замена водной дисперсионной среды на углеводородную сопряжена с трудностью обеспечения устойчивости дисперсной фазы в сложной гетерофазной системе. Олеиновая кислота – ненасыщенная жирная кислота $C_{17}H_{35}COOH$, зачастую применяется для стабилизации кластеров металлов, наночастиц различной природы. При стабилизации наноструктур олеиновой кислотой происходит ориентация углеводородного хвоста по отношению к наноструктуре (рис. 1.7.2, а).



а – прямая мицелла; б – обращенная (обратная) мицелла

Рис. 1.7.2. Формирование мицелл в средах

На рис. 1.7.3 представлены микрофотографии образцов на основе металл/углеродного нанокompозита.



а) – система «УКМС-дихлорэтан-олеиновая кислота»; б) – система «УКМС-олеиновая кислота»

Рис. 1.7.3. Микрофотография нанокompозитов на основе углеродных кобальтсодержащих наноструктур

На микрофотографии (рис. 1.7.3, а) частицы шаровидной формы, размер около 1 мкм. В растворе таких скоагулированных частиц присутствует около 1% от общего объема коллоидного раствора. На микрофотографии (рис. 2.4.5, б) частицы под действием магнитного поля коагулируют с образованием протяженных структур длиной до 100 мкм. Максимальный диаметр скоагулированных частиц 15 мкм, минимальный диаметр около 1 мкм. [72].

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что среды «откликаются» на введение в них сверхмалых количеств наноструктур. Наблюдается значительно увеличение интенсивности в области характеристических частот при неизменной ширине пика. Подобные процессы при последующем совмещении компонентов влияют на процессы структурирования и

самоорганизации конечной композиционной системы, определяя физико-механические, теплофизические и другие характеристики отвержденной композиционной системы. Получение тонкодисперсных суспензий с включением металл/углеродных наноструктур с регулируемой активностью позволит модифицировать композиционные материалы с целью направленного стабильного улучшения их характеристик.

Анализ интенсивностей ИК-спектров ПЭПА и тонкодисперсных суспензий металл/углеродных нанокомпозитов на ее основе показал значительное изменение интенсивностей аминных групп дисперсионной среды (для $\nu_s(\text{NH}_2)$ в 1,26 раза, а для $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ примерно в 50 раз).

Подобные проявления предположительно связаны с распространением влияния колебаний наночастицы на среду с последующими процессами структурирования и стабилизации системы. Под действием наночастицы происходит изменение среды, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (изменением интенсивности полос поглощения в ИК области). Плотность, диэлектрическая проницаемость, вязкость среды являются определяющими параметрами получения тонкодисперсной суспензии с равномерным распределением частиц по объему.

Метод получения тонкодисперсных суспензий на основе металл/углеродных наноструктур включает три последовательных этапа:

- предварительную обработку порошков металл/углеродных наноструктур, в механической ступке с целью разрушения крупных агломератов частиц;

- механохимическую активацию компонентов суспензии, в результате которой осуществляется взаимодействие полимера с наноструктурами;
- ультразвуковую обработку, способствующую полному и равномерному диспергированию частиц наноструктур по объему дисперсионной среды.

Тонкодисперсные суспензии на основе металл/углеродных наноструктур в среде полиэтиленполиамина получены в двух различных установках Сапфир УЗВ и УЗТА-0,2/22-ОМ. С целью определения оптимального времени воздействия на тонкодисперсную суспензию акустическим полем использовался спектрофотометр КФК-03-01. В качестве оптимального значения принято время воздействия, при котором оптическая плотность (D) будет максимальна, т.е. будет соответствовать максимальной насыщенности тонкодисперсной суспензии. В качестве образца сравнения был использован чистый полиэтиленполиамин. На основе данных, полученных при определении вязкости полиэтиленполиамина и тонкодисперсных суспензий с различным содержанием наноструктур до и после воздействия ультразвука, построена диаграмма (рис. 1.7.4).

По диаграмме изменения вязкости наблюдается снижение вязкости тонкодисперсной суспензии с увеличением концентрации наноструктур. Это объясняется тем, что система, состоящая, в нашем случае, из двух фаз (полиэтиленполиамин – дисперсионная среда и наноструктуры – дисперсная фаза), стремится снизить поверхностную энергию. Данное стремление выражается в самопроизвольном уменьшении межфазной поверхности за счет сорбции.

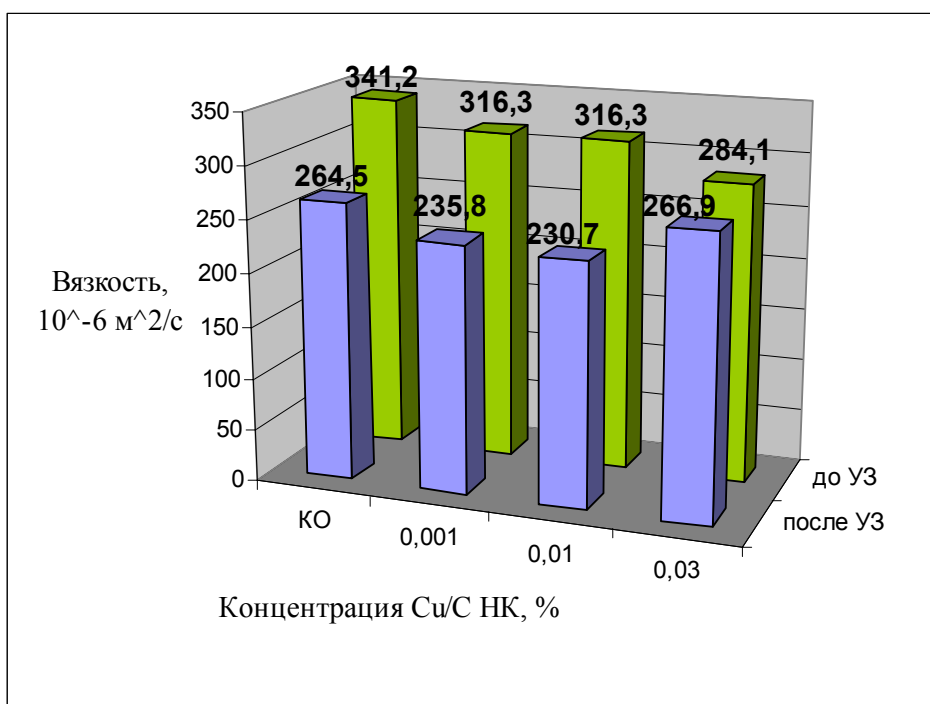


Рис. 1.7.4. Диаграмма изменения кинематической вязкости тонкодисперсной суспензии от концентрации нанокompозита.

На поверхность наноструктуры начинают сорбироваться макромолекулы полиэтиленполиаминa, вероятно, образуя подобие глобулярной структуры, создавая прослойку между частицами наноструктур и не давая им коагулировать. Область действия частиц наноструктур на дисперсионную среду ограничена, что приводит к образованию локализованных областей. Вследствие подобной локализации снижается взаимодействия частиц среды, что приводит к снижению межмолекулярного трения, а, следовательно, понижению вязкости системы .

При воздействии на тонкодисперсную суспензию ультразвуком размер дисперсной фазы снижается, что влечет рост поверхностной энергии и повышение сорбционной способности, увеличивается область воздействия на дисперсионную среду. Области воздействия наноструктур в

тонкодисперсной суспензии с концентрациями 0,001% и 0,01% не перекрываются, что подтверждается снижением вязкости, а в случае тонкодисперсной суспензии с концентрацией 0,03% происходит перекрывание областей воздействия и, как следствие, образуются смежные связи, что приводит к повышению межмолекулярного трения и, следовательно, повышению вязкости.

Исследование тонкодисперсных суспензий металл/углеродных наноструктур выявило их поведение в средах и проявление их свойств. Каждая частица металл/углеродных наноструктур, как и любого твердого тела, согласно основной теории, предложенной чл.-корр. РАН Алесковским В.Б., представляет собой «надмолекулу». Направленное изменение надмолекулярных структур, достигаемое температурными, механическими и другими воздействиями существенно влияет на комплекс их свойств. Поэтому при изменении условий проведения процесса можно получить изомерный ряд металл/углеродных наноструктур, отличающихся морфологией при одинаковом составе, гомологический ряд при возрастании размера частиц, генеалогический ряд металл/углеродных наноструктур с заданным химическим составом, размером и морфологией для различного назначения. При этом частица способна к координационным процессам, сорбции, проявляет химические свойства, но в то же время проявляет свойства волны, так как способна колебаться в том же диапазоне, что и молекулы среды, вызывая тем самым резонанс, который будет

способствовать более полному структурированию и самоорганизации системы.

Список литературы к гл. 1

1. Кодолов В.И., Хохряков Н.В. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. – Ижевск: ИжГСХА, 2009. В двух томах. Т. 1. 360с. Т. 2. 415с.
2. Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход.// Рос. хим. ж., 2006. Т. 1. № 2. С. 145–151.
3. Yushkin N.P. Hydrocarbon crystals as protoorganisms and biological systems predecessors. //SPTE Conf. on Instruments, Methods and Missions foe Astrobiology, 1198. V. 3441.
4. Волькенштейн М.В. Молекулы и жизнь. - М.: Наука, 1965. – 504с.
5. Melikhov I.V., Bozhevolnov V.E. Variability and self-organization in nanosystems.//J. Nanoparticle Research, 2003.V. 5. P. 465–472.
6. Малинецкий Г.Г. Проектирование будущего и модернизация России.//Препринт ИПМат им. М.В. Келдыша, 2010. № 41. 32с.
7. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации.//Успехи химии, 2003. Т.72. № 8. С. 731–764.
8. Федоров В.Б., Хакимова Д.К., Шипков Н.Н., Авдеенко М.А. К термодинамике углеродных материалов.//ДАН СССР, 1974. Т. 219. № 3. С. 596–599.
9. Федоров В.Б., Хакимова Д.К., Шаршоров М.Х. и др. К кинетике графитации.//ДАН СССР, 1975. Т. 222. № 2. С. 399–402.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. В трех томах. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – 574с.
11. Теория формования химических волокон. / под ред. А.Т. Серкова. – М.: Химия, 1975. – 548с.
12. Кодолов В.И., Болденков О.Ю., Хохряков Н.В. и др. // Аналитика и контроль, 1999. № 4. С. 18
13. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
14. Кодолов В.И., Повстугар В.И., Жилиев В.А., Трапезников В.А. Исследование термических превращений фосфорорганических соединений методом рентгеноэлектронной спектроскопии в твердом и жидком состоянии.//Ж. структ. химии, 1977. № 4. С.
15. Кодолов В.И., Повстугар В.И., Алямовский С.И., Плетнев Р.Н. Исследование изменений фосфонового и фосфорного фрагментов при плавлении некоторых кислот фосфора.//Изв. АН СССР, 1977. № 1. С. 165–167.
16. Бабушкина С.Н., Кодолов В.И., Кузнецов А.П. и др. Способ получения углеродметаллсодержащих наноструктур. – Пат. РФ 2169699. – рег. 2001
17. Николаева О.А., Кодолов В.И., Захарова Г.С. и др. Способ получения углеродных металлсодержащих наноструктур. – Пат. РФ 2225835. – рег. 2004
18. Кодолов В.И., Дидик А.А., Шаяхметова Э.Ш. и др. Способ получения углеродсодержащих наноструктур из ароматических углеводородов. – Пат. РФ. 2223218. – рег.2004.
19. Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Сидорова Е.Н. Формирование наночастиц интерметаллидов в структуре металлуглеродного нанокompозита С-Cu-Zn // Российские нанотехнологии, Т.7., № 1-2, 2012, С. 60-63.
20. Тринеева В.В., Ляхович А.М., Кодолов В.И. Прогнозирование процессов формирования углеродных металлсодержащих наноструктур при использовании метода атомносиловой микроскопии.//Нанотехника, 2009. 4 (20). С. 87–90.
21. Wachters A.J.H. // J.Chem.Phys. – 1970. – 52. – P. 1033 – 1036.
22. Dupuis M., Watts J.D., Villar H.O. et al// Comput. Phys. Comm. – 1989. – 52. - P. 415 – 425.

23. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. - P. 1347-1363.
24. Molina J.M., Savinsky S.S., Khokhriakov N.V. // J. Chem. Phys. – 1996. - 104. - P. 4652 – 4656.
25. Goodwin, L. J. Phys.: Condens. Matter. 1991 3, 3869
26. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадаты щелочных металлов и условия их образования. Свердловск. 1970. 153 с.
27. Хохряков, Н.В. Квантово-химическое исследование возможности дегидратации и дегидрирования спиртов в межфазных слоях ванадийоксидных систем / Н.В. Хохряков, В.И. Кодолов, О.А. Николаева, В.Л. Волков // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3, № 1. - С.53-65.
28. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 535 с.
29. Хохряков Н.В., Кодолов В.И. Квантово-химическое моделирование формирования наноструктур // Нанотехника, 2005. № 2. С. 108–112.
30. Kodolov V.I., Khokhriakov N.V., Nikolaeva O.A., Volkov V.L. Quantum-chemical investigation of alcohols dehydration and dehydrogenization possibility in interface layers of vanadium oxide systems // Хим. физ.и мез., 2001. Т. 3. № 1. С. 53–65.
31. Кодолов В.И., Дидик А.А., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. Низкотемпературный синтез медных наночастиц в углеродной оболочке // Изв. Вузов. Химия и химическая технология, 2004. Т. 47. № 1. С. 27–30.
32. Липанов А.М., Кодолов В.И., Хохряков Н.В. и др.. Проблемы создания нанореакторов для синтеза металлических наночастиц в углеродных оболочках //Альтернативная энергетика и экология, 2005. № 2(22). С. 58–63.
33. Николаева О.А., Кодолов В.И., Захарова Г.С и др. Способ получения углеродметаллсодержащих наноструктур. / –Пат. РФ 2225835, рег. 20.03.2004.
34. Зезин, А.Б., От тройных интерполиэлектродметаллических комплексов к нанокомпозитам полимер-металл / А.Б. Зезин, В.Б. Рогачева, С.П. Валуева [и др.] // Российские нанотехнологии.-2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 191 – 200.
35. Lipanov, A.M. Problems of the creation of nanoreactors for the synthesis of metallic nanoparticles in carbon shells / A.M. Lipanov, V.I. Kodolov, N.V. Khokhriakov, A.A. Didik, V.V. Kodolova (Trineeva), N.V. Semakina // Химическая физика и мезоскопия. - 2006. - Т.7, № 1. - С. 113-120.
36. Болденков, О.Ю. Квантово-химическое исследование металлорганических комплексов в реакции дегидрополиконденсации / О.Ю. Болденков, Н.В. Хохряков, В.И. Кодолов // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3, № 1. - С.46-52.
37. Федоров, В.Б. К термодинамике углеродных материалов / В.Б. Федоров, Д.К. Хакимова, Н.Н. Шипков, М.А. Авдеенко // ДАН СССР. - 1974. - Т. 219, № 3. - С. 596-599.
38. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринеева В.В., Благодатских И.И. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах.//Химическая физика и мезоскопия, 2008. Т. 10. № 4. С. 448–460.
39. Коршак, В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В.В. Коршак. – М.: Наука, 1970. – 418 с.
40. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1967. – 356с.
41. Кодолов В.И. О возможности моделирования в органической химии // Реакционная способность органических соединений. Organic Reactivity. Тарту: ТГУ-TSU, 1965. Т. 2. Вып.4. С. 11–18.
42. Кодолов В.И., Спасский С.С. О параметрах в уравнениях Алфрея-Прайса и Тафта // Высокомогл. соедин., 1976. Т. 18А. № 9. С. 1986-1992.

43. Кодолов В.И., Болденков О.Ю., Хохряков Н.В. и др. Исследование продуктов реакции дегидрополиконденсации и карбонизации ароматических углеводородов с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов. // Аналитика и контроль, 1999. № 4. С. 18–25.
44. Schmidt M.W. et al. // J. Comput. Chem., 1993. V. 14. Pp. 1347–1363.
45. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: СО изд. «Наука», 1966. 510с.
46. Кодолов В.И. О возможности моделирования в органической химии // Реакционная способность органических соединений. Organic Reactivity. Тарту: ТГУ-TSU, 1965. Т. 2. Вып.4. С. 11–18.
47. Kodolov V.I., Trineeva V.V., Khokhriakov N.V. Synthesis and application of metal/carbon and metal/polymeric nanocomposites: theory, experiment and production. – The problems of nanochemistry for the creation of new materials. – Torun (Poland): IEPMD, 2012. Pp. 7–15
48. Kodolov V.I., Trineeva V.V. Perspectives of idea development about nanosystems self-organization in polymeric matrixes. – The problems of nanochemistry for the creation of new materials. – Torun (Poland): IEPMD, 2012. – Pp. 75–100.
49. Akhmetshina L.F., Lebedeva G.A., Kodolov V.I. Phosphorus containing Metal/Carbon Nanocomposites obtained by the interaction of nanocomposites with Ammonium Phosphates and their application for the modification of intumescent fireproof coatings. – ibid. – Pp. 59–73.
50. Kodolov V.I., Trineeva V.V., Kovyazina O.A., Vasilchenko Yu.M. Production and application of Metal/Carbon Nanocomposites. – ibid. – Pp. 17–22.
51. Чашкин М.А., Кодолов В.И., Захаров А.И. и др. Квантово-химические и экспериментальные исследования процессов модификации эпоксидных композиций металл/углеродными нанокompозитами. // Химическая физика и мезоскопия, 2011. Т. 13. № 4. С. 523–534.
52. Буракова Е.А. Процессы и оборудование активации катализатора синтеза многослойных углеродных нанотрубок физическим воздействием.- Автореф. канд. дисс. – Тамбов: Изд. ц. ТГТУ. – 2012. 16 с.
53. Постников П.С., Трусова М.Е., Федущак Т.А., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Филимонов В.Д. Арилдиазоний тонзилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц // Российские нанотехнологии, Т.5, № 7-8, 2010, С. 49-50.
54. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Лисичкин Г.В. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза // Российские нанотехнологии, Т.5, № 7-8, 2010, С. 66-73
55. Апарцин Е.К., Новопашина Д.С., Настаушев Ю.В., Веняминова А.Г. Флуоресцентно меченые одностенные углеродные нанотрубки и их гибриды с олигонуклеотидами // Российские нанотехнологии, Т.7, № 3-4, 2012, С. 38-45.
56. Демин А.М., Уймин М.А., Щеголева Н.Н., Ермаков А.Е., Краснов В.П. Поверхностная модификация магнитных наночастиц на основе Fe₃O₄ (S)-напроксеном // Российские нанотехнологии, Т.7, № 3-4, 2012, С. 66-70.
57. Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H., Tanigaki K. Purification of Nanotubes. // Nature, 1994. – N. 367. – P. 519.
58. Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T. Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. // J. Am. Chem. Soc., 2001. – N. 123. – P. 10699.
59. Kneller J.M., Soto R.J., Surber S.E., TEM and laser-polarizes ¹²⁹Xe NMR characterization of oxydatively purified carbon nanotubes. // J. Am. Chem. Soc., 2000. – N.122.- P. 10591.

60. Mawhinney D.B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298K.// *ibid.* – P. 2383–2384.
61. Geng H.Z., Rosen R., Zheng B. et al. Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized carbon nanotubes.// *Advanced Materials*, 2002. – N. 14. – P. 1387.
62. Zhu J., Peng H., Rodriguez-Macias F. et al. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes.// *Advanced Functional Materials*, 2004. – N. 14. – P. 643.
63. Wong S.S., Joselevich E., Wooley A.T. et al. Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology.//*Nature*, 1998. – N. 394. – P. 52.
64. Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G. et al. Fluorination of Single Wall Carbon Nanotubes.//*Chem. Phys. Lett.*, 1998. – N. 296. – P. 188.
65. Mickelson E.T., Chiang I.W., Zimmerman J.L. et al. Solvation of Fluorinated Single Wall Carbon Nanotubes in Alcohol Solvents.//*J. Phys. Chem. B*, 1999. – N. 103. – P. 4318.
66. Allongue P., Delamar M., Desbat B. et al. Covalent Modification of Carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1997. – N. 119. – P. 201.
67. Delamar M., Hitmi R., Pinson J., Saveant J.M. Covalent Modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts.// *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. – N. 114. – P. 5883.
68. Khokhriakov N., Kodolov V. Influence of Hydroxyfullerene on the structure of water.// *Int. J. Quantum Chem.*, 2011.- V. 111. – Iss. 11. – Pp. 2620 – 2624.
69. Кодолов В.И., Тринеева В.В. Перспективы развития направления самоорганизации наносистем в полимерных материалах.//*ХФМ*, 2011. Т. 13. № 3. С. 363–375
70. Ахметшина Л.Ф., Кодолов В.И., Терешкин И.П., Коротин А.И. Влияние углеродных металлсодержащих наноструктур на прочностные свойства бетонных композитов.// *Нанотехнологии в строительстве*, 2010. № 6. С. 35–46.
71. Лобковский С.А., Ощепкова М.Ю., Тринеева В.В., Кустов М.А. Нанометрические добавки как средство повышения эксплуатационных характеристик клеевых систем при изготовлении изделий спецтехники. // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2011. № 8. С. 11–14.
72. Тарасов В.В., Тринеева В.В., Кодолов В.И., Полетов Я.И., Постников В.А. О взаимодействии наноструктур в слабополярных и полярных средах // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2010. – Т.12, № 1.- С. 64-68.

ГЛАВА 2. РАЗВИТИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. Возможности и преимущества метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) применяется для качественного и количественного анализа состава поверхности, границ зерен, межфазных границ раздела; изучения профиля изменения концентраций химических элементов по глубине; исследования химической связи в соединениях, электронной структуры вещества, межатомного взаимодействия в твердом, жидком и аморфном состояниях при изменении внешних воздействий (температуры, давления, лазерным излучением, пучками электронов, ионов, нейтронов, нейтрино и т.д.).

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии дает уникальные возможности по исследованию сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем, толщина которых измеряется атомными слоями, а чувствительность долями (до десятитысячной) моноатомного слоя. Повышенная информативность о поверхности обусловлена малой глубиной анализируемого слоя, определяемого длиной свободного пробега электронов в веществе и не превышающей для металлов и сплавов десятков ангстрем [1].

РЭС – неразрушающий метод исследования [1,2], так как рентгеновское излучение, которое служит для возбуждения фотоэлектрона, практически не создает повреждений в большинстве материалов, в том числе

и органических, и поэтому загрязнение поверхности остаточными газами и углеводородами влияет только на снижение интенсивности спектров и не вносит изменений в химическую связь элементов на поверхности. Метод РЭС в отличие от часто применяемого для анализа поверхности метода оже-спектрометрии (ЭОС), не требует очень высокого вакуума, что значительно облегчает проведение эксперимента. После изучения методом РЭС образец может быть сохранен и использован в других методах исследования. Неразрушающая способность метода РЭС особенно важна при исследовании метастабильных систем (аморфных сплавов, неупорядоченных порошков). При изучении метастабильного состояния с использованием источников электронов (ЭОС) или ионов (ВИМС, ионный зонд) поверхностные слои исследуемых неупорядоченных материалов могут частично кристаллизовываться, уменьшив тем самым информацию о самом метастабильном состоянии.

Возможность применения электронной оже-спектроскопии в этой области анализа материалов обычно не принималась во внимание на основании того, что при электронном облучении наблюдается разрушение образца.

Метод РЭС дает возможность определять сдвиг в величине энергии связи электронных уровней (химический сдвиг) за счет химического взаимодействия между атомами, что ставит его в исключительное положение среди других методов исследования поверхности. В результате химической связи атомов изменяется электронная плотность на валентных орбиталях и

происходит перемещение основных уровней в сторону больших или меньших энергий связи [1]. Поэтому изменение энергий связи можно легко интерпретировать на основе обычных химических представлений.

К недостаткам метода РЭС относится низкое пространственное (по поверхности) разрешение. Усовершенствование конструкции спектрометров и применение многоканальных детекторов для регистрации сигнала, за счет возрастания скорости регистрации может быть достигнута величина пространственного разрешения порядка 100 мкм.

Толщина анализируемого слоя поверхности зависит, как и в случае Оже - электронной спектроскопии, от средней длины свободного пробега электрона в веществе. Поскольку выбитые фотоэлектроны имеют различную кинетическую энергию, линии в разных участках электронного спектра могут соответствовать не совсем одинаковой эффективной толщине образца.

Широкое распространение получили электронные спектрометры с электростатической фокусировкой фотоэлектронов. Однако электростатическая фокусировка имеет ряд существенных ограничений. Например, практически невозможно проводить дополнительное воздействие на поверхность образца каким-либо способом, поскольку такое воздействие может привести к искажению информации уже на стадии регистрации эмитированных с поверхности электронов. Невозможно и исследование жидкого состояния, тем более при высоких температурах, где испарение может привести к изменению потенциалов фокусировки.

Указанные проблемы можно решить при использовании рентгеноэлектронных магнитных спектрометров, в которых анализатор вынесен за камеру спектрометра.

2.2. Отечественные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой.

В ИФМ и ФТИ УрО РАН разработаны и созданы первые отечественные рентгеноэлектронные магнитные 30-см спектрометры с автоматизированной системой управления [3-7] по основным параметрам не уступающие лучшим зарубежным спектрометрам с монохроматорами (аппаратурное уширение – 0.1 эВ, светосила – 0.1%), а по оснащению технологическими приставками значительно превосходящими их: камера для напыления с резистивными испарителями, копер для излома и ударных испытаний стандартных образцов в вакууме, химическая камера для исследования процессов окисления, восстановления, адсорбции, и т.д., а также воздействий на образец ионами, лазерным излучением, электронами: приставки для температурных воздействий от 80 до 2000 К, распыление, скол, срез, соскоб, излом, послойное механическое снятие (с определенным шагом) поверхности образцов в вакууме, манипуляторы, масс-спектрометры.

Анализ проделанной работы по созданию магнитных спектрометров показал значительное преимущество магнитного энергоанализатора по сравнению с электростатическим, связанном, во-первых, с возможностью получения наиболее высоких контрастности и разрешения, во-вторых,

реализации многоканального режима регистрации электронов. В-третьих, магнитный анализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра, что позволяет применить различные способы воздействия на образец, сопровождающиеся интенсивным выделением агрессивных газовых потоков без ущерба фокусирующим свойствам прибора. Для электростатических приборов сильно возрастает вероятность расфокусировки электродов, находящихся внутри камеры спектрометра, технологическими отходами при нагреве распылении образцов. Следовательно, в отличие от электростатических спектрометров магнитные имеют технологическую направленность. В-четвертых, в магнитных спектрометрах имеет место постоянство светосилы, разрешающей способности во всей энергетической области, включая спектры валентных полос.

1 Автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр для исследования твердых тел.

В Институте физики металлов и Физико-техническом институте УрО РАН был создан автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр, рис. 2.2.1. [3,4,6]. Электронный магнитный безжелезный спектрометр является первым отечественным электронным спектрометром для исследования твердых тел. В основу конструкции спектрометра положена модель прецизионного бета-спектрометра с двойной фокусировкой неоднородным магнитным полем осевой симметрии конструкции К. Зигбана [1].



Рис.2.2.1. Общий вид рентгеноэлектронного магнитного спектрометра для исследования твердых тел.

Электронно-оптическая схема спектрометров этого типа представлена на рис.2.2.2.

Для возбуждения электронов в образце используется характеристическое рентгеновское излучение, энергия которого зависит от выбора материала анода. Фотоэлектроны вылетают с поверхности образца под углом 90° от направления падения квантов и через входную щель

попадают в энергоанализатор, при этом толщина анализируемого слоя зависит от угла падения квантов и меняется от десятков до сотен ангстрем. Магнитное поле энергоанализатора, создаваемое в зазоре между двумя коаксиальными катушками и меняющееся с расстоянием ρ от оси симметрии как $1/\sqrt{\rho}$, обеспечивает двойную фокусировку электронов определенной

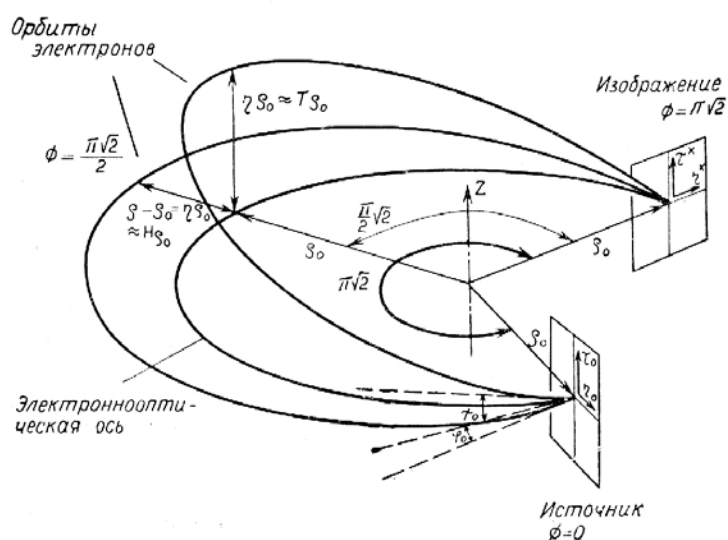


Рис.2. 2.2.Электронно-оптическая схема спектрометра.

энергии на угол $\pi\sqrt{2}$. В зависимости от величины тока в катушках, создающих поле, фокусируются электроны с разной энергией. Сфокусированные электроны попадают через выходную щель энергоанализатора в детектор, сигнал с которого поступает на предусилитель и далее на пересчетное устройство. В спектрометре установлена рентгеновская трубка открытого типа с изолированным анодом из алюминия. В качестве катода используется спираль из торированного вольфрама. Мощность рентгеновской трубки 0,6кВт.

Электронный магнитный спектрометр имеет анализатор электронов, разработанный на базе конструкции энергоанализатора β - спектрометра с двойной фокусировкой. Энергоанализатор состоит из двух коаксиальных цилиндрических катушек, параметры которых подобраны так, что в пространстве между катушками поле меняется по закону $1/\sqrt{\rho}$, где ρ - радиальная координата. Расчеты [9] показали, что хорошее приближение могут обеспечить катушки, параметры которых приведены в таблице:

Таблица 2.2.1. Параметры катушек.

Параметры катушек	Внутренняя катушка	Внешняя катушка
число витков	357	79
средний радиус, мм	240	360
высота, мм	490	490
размеры сечения медного провода с хлопчатобумажной изоляцией, мм	2,26×3,8	2,63×1,81
число намотанных проводов	2	4
число слоев	4	2
сопротивление, Ом	0,578	0,179

В качестве детектора электронов используют вторичный электронный умножитель фирмы “Mullard” и ВЭУ-6, отличающийся небольшими размерами, устойчивостью пребывания в атмосфере и стабильностью усиления. Детектор может перемещаться относительно оптической оси спектрометра и вдоль её, что необходимо для настройки прибора. Управление перемещением детектора выведено за пределы исследовательской камеры и может производиться без срыва вакуума.

Для устранения внешнего магнитного поля и его вариаций в приборе применена система компенсирующих колец Гельмгольца. Она состоит из

трех пар взаимно перпендикулярных катушек [3,4]. Вертикальная составляющая напряженности внешнего магнитного поля компенсируется парой круглых катушек диаметром $3,2 \div 3,4$ метра. Одна из катушек находится на полу с центром в месте расположения спектрометра, вторая расположена над ней на расстоянии 2 метра. Горизонтальная составляющая магнитного поля компенсируется двумя парами квадратных катушек размерами 2×2 метра, расстояние между парой которых равно 1,14 метра.

На каждой из катушек имеются две обмотки - силовая и автокомпенсирующая. Силовые обмотки каждой пары катушек создают магнитное поле, компенсирующее среднее значение составляющей напряженности внешнего магнитного поля. Обмотки автокомпенсации предназначены для сведения к нулю вариаций внешнего магнитного поля.

Силовая обмотка каждой из катушек имеет 50 витков провода диаметром 1,35 мм, обмотка автокомпенсации - 500 витков провода диаметром 0,47 мм. Так как на разрешение спектрометра влияет только вертикальная компонента магнитного поля, то в приборе введена автокомпенсация вариаций внешнего магнитного поля только по этой компоненте [9].

Для получения сверхвысокого вакуума используется система двухступенчатой безмасляной откачки. В качестве основного элемента вакуумной системы используется агрегат безмасляной откачки “Эра”. Он

включает в себя два цеолитовых насоса “НЭМ-100” входящего в комплект агрегата “Эра” - $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. [3].

Для увеличения быстроты откачки системы в агрегате “Эра”, на место фланца высоковакуумного датчика установлен второй магниторазрядный насос типа “Норд-100”. Он обязал быстроту откачки насосов при давлении 5×10^{-6} мм рт. ст., что составляет не менее 160 л/сек. Объем вакуумной камеры спектрометра, представляющей часть тора, составляет 15л. Агрегат безмасляной откачки находится за пределами системы компенсации внешних полей спектрометра и соединен с вакуумной системой, составляет 80 литров.

При смене образцов или профилактике рентгеновской трубки напускается азот или воздух. Последующая откачка производится цеолитовым насосом или механическим насосом ВН - 461 М через азотно-сорбционную ловушку до давления 10^{-1} мм рт. ст. Это является допустимым значением ввиду малости используемого объема по отношению к общему объему вакуумной системы (объем камеры рентгеновской трубки и образца составляет примерно 1л).

После достижения форвакуума открывается вакуумный шлюз, и дальнейшая откачка производится магниторазрядными насосами. Такая методика позволяет получить рабочий вакуум в системе 5×10^{-6} мм рт. ст. за 15-20 минут [10]. Для поддержания стабильного вакуума непосредственно рядом с рентгеновской трубкой, размещена ловушка емкостью 0,2 литра. Для получения вакуума 10^{-8} - 10^{-10} мм.рт.ст. используется криогенный насос.

На рис.2.2.3 изображена схема спектрометра. В состав спектрометра входит энергоанализатор, представляющий собой две коаксиальные фокусирующие катушки 1,2, между которыми расположена вакуумная камера 3, имеющая форму разрезанного тора. Внутри торовой камеры расположены входная 5 и выходная 4 щели энергоанализатора, а также детектор 6. К фланцу торовой камеры со стороны входной щели через шлюзовое устройство пристыкована исследовательская камера. В исследовательской камере расположены рентгеновская трубка 7, образцедержатель, печь для нагрева образцов и термопара для контроля температуры образца. Спектрометр помещен в зону трех взаимоперпендикулярных пар колец Гельмгольца 8 (на рисунке в уменьшенном масштабе). Все узлы и детали спектрометра, находящиеся в зоне колец Гельмгольца, выполнены из немагнитных материалов.

Технические характеристики спектрометра. Разрешение спектрометра - 10^{-4} , светосила прибора – 0,085 %.

В настоящее время на спектрометре исследуются образцы при температурах от 1000°С до температуры жидкого азота [11]. Это особенно важно при исследовании таких систем как аморфные сплавы, неупорядоченные порошки, наноформы, сверхпроводники, стали подверженные хладноломкости и т.д. Кроме того, данный метод позволяет определять ближнее окружение атомов и изменение атомной структуры. Поэтому метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного

спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

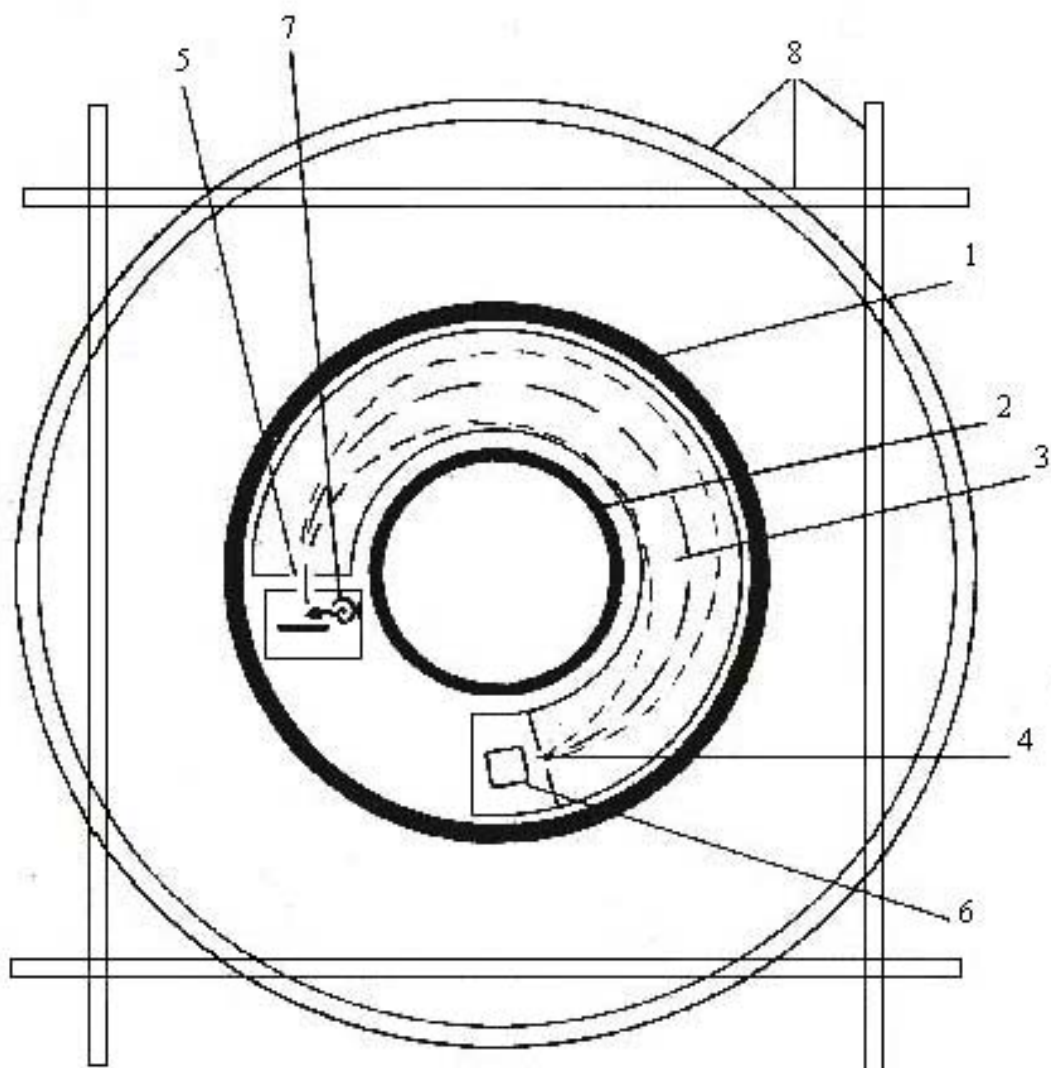


Рис.2.2.3. Схема рентгеноэлектронного магнитного спектрометра

- 1, 2 – фокусирующие катушки;
- 3 – вакуумная камера;
- 4, 5 – входная и выходная щели энергоанализатора;
- 6 – детектор;
- 7 – рентгеновская трубка;
- 8 – кольца Гельмгольца.

2. Рентгеноэлектронный магнитный спектрометр для сравнительных исследований твердого и жидкого состояний.

Для изучения высокотемпературных расплавов в Физико-техническом институте УрО РАН был создан автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр (рис. 2.2.4) для исследования расплавов с горизонтальной ориентацией оси фокусирующих катушек [8,12] .

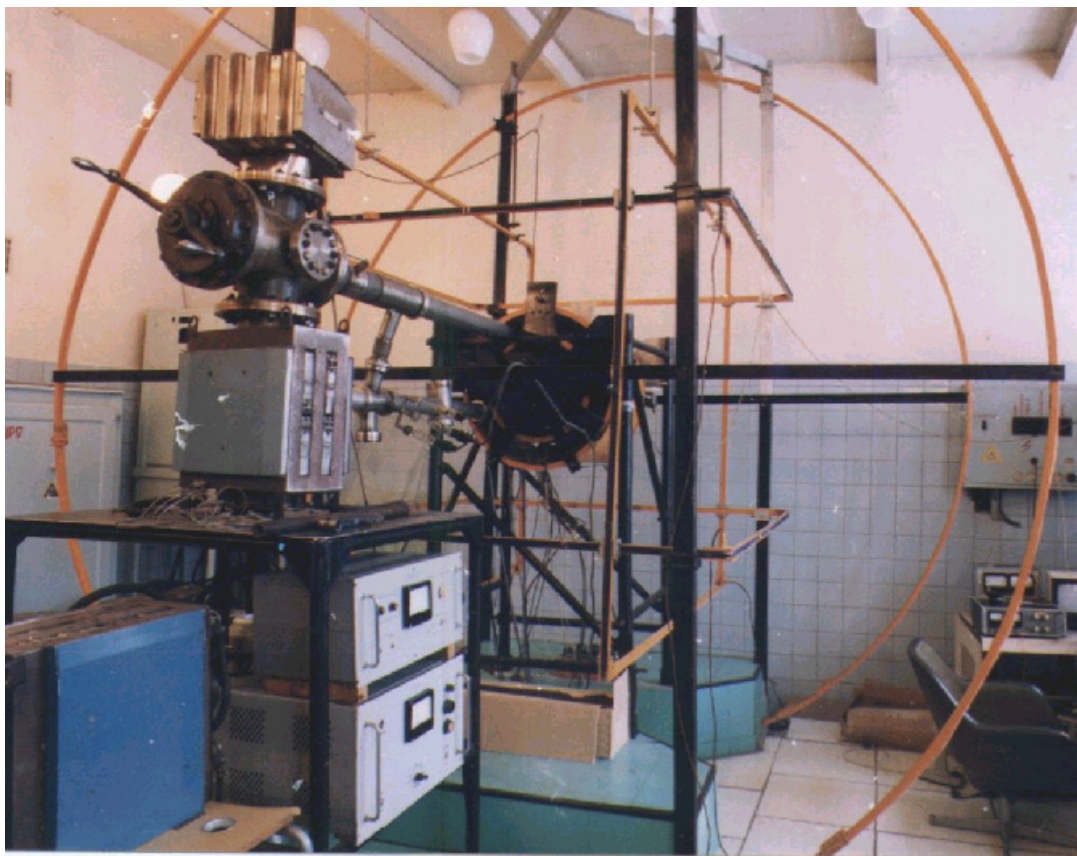


Рис.2.2.4. Общий вид рентгеноэлектронного магнитного спектрометра для исследования расплавов.

В основу конструкции указанного спектрометра положена модель 30-сантиметрового рентгеноэлектронного спектрометра с двойной фокусировкой неоднородным поперечным магнитным полем осевой симметрии. У приборов такого типа имеется жесткая связь между ориентацией оси симметрии фокусирующего поля и поверхности образца. Главное отличие нового спектрометра состоит в том, что ось симметрии

фокусирующего поля расположена в горизонтальной, а не в вертикальной плоскости, как в ранее существующих приборах. Такое расположение спектрометра позволило ориентировать исследуемую поверхность образца так же в горизонтальной плоскости, что, в свою очередь, позволило проводить изучения металлических образцов, как в твердом, так и в жидком состоянии в течение длительного времени в рамках одного эксперимента.

Спектрометр помещен в зону трех взаимно перпендикулярных пар колец Гельмгольца. Все узлы и детали спектрометра, находящиеся в зоне колец Гельмгольца, выполнены из немагнитных материалов. Ось фокусирующих катушек и рабочая поверхность образцедержателя, на которой располагается образец, ориентированы в горизонтальной плоскости.

Спектрометр работает следующим образом. Твердый образец на воздухе устанавливается в образцедержатель. Производится откачка исследовательской камеры до необходимого вакуума и открывается шлюз. Торговая камера находится в откачанном состоянии. Образец нагревают до необходимой температуры, которая контролируется термопарой. Поверхность нагретого образца подвергается воздействию рентгеновского пучка, который выбивает фотоэлектроны с внутренних и валентных электронных уровней атомов образца. Преимущественное направление вылета фотоэлектронов к направлению рентгеновского пучка составляет 90^0 . Глубина выхода фотоэлектрона определяется длиной свободного пробега в веществе образца. Глубина выхода может меняться от 1 до 10 нм в зависимости от угла падения рентгеновского пучка. Выбитые из образца

электроны через входную щель энергоанализатора попадают в торовую камеру. Магнитное поле, создаваемое в торовой камере катушками, меняется как $1/\sqrt{\rho}$ (ρ -радиальное расстояние от центральной оси катушек), обеспечивая двойную фокусировку электронов определенной кинетической энергии на выходной щели, расположенной на угловом расстоянии $\pi\sqrt{2}$ от входной. Сфокусированные электроны через выходную щель попадают на детектор, сигнал с которого поступает в систему регистрации спектров. Изменение тока в катушках приводит к фокусировке на выходной щели электронов с другой кинетической энергией.

Образцедержатель (рис.2.2.5) представляет собой керамический прямоугольник с продольными пазами, в которых размещена танталовая спираль для нагрева образцов до 1500°C . На образцедержатель укладывается графитовый тигель для образцов. Таким образом, данный узел спектрометра используется одновременно в качестве образцедержателя и нагревателя. Такая конструкция обусловлена необходимостью максимального приближения нагревательного элемента к образцу. Изготовление образцедержателя из керамики обеспечивает его тепловую развязку с остальными элементами исследовательской камеры.

Нагревающая спираль имеет бифилярную намотку с целью ликвидировать локальные магнитные поля в области образца, что имеет важное значение для спектрометров с магнитной фокусировкой электронов. Регулировка, измерение и стабилизация температуры выполняется при

помощи стандартной системы ВРТ-3 с использованием платино-платинородиевой термопары.

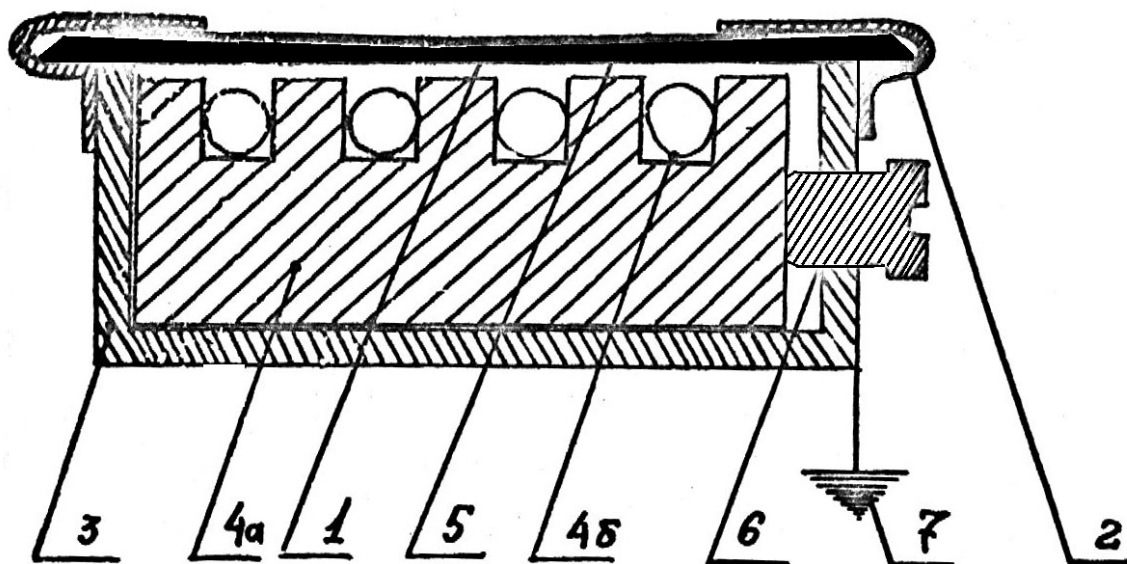


Рис.2.2.5. Устройство для плавления сплавов: 1 – образец; 2 – танталовые зажимы; 3 – титановый образцедержатель; 4а - высокотемпературная керамика; 4б – нагревательная спираль; 5 – графитовый тигель; 6 – зажимный болт; 7 – заземление.

Разрешение спектрометра – 10^{-4} , при этом полуширина линии $C1s$ – уровня на графите при использовании излучения AlK_{α} составляет 1,2 эВ, светосила прибора – 0,085%. При энергетическое положение максимумов рентгеноэлектронных спектров чистых элементов и химических сдвигов находится в хорошем соответствии с литературными данными¹.

Рентгеноэлектронные исследования, выполненные в данной работе, проведены с использованием характеристического излучения AlK_{α} ($h\nu=1486,6$ эВ, полуширина линии - 0.8 эВ). Калибровка осуществляется по линии, соответствующей углеводородам в спектре $C1s$ -уровня (285эВ).

Интерпретация электронных спектров элементов и сдвигов за счет химической связи проводится по спектрам эталонов и табличным данным.

Результаты рентгеноэлектронных исследований наиболее удобно представлять в единицах приведенной контрастности спектров K , пропорциональной содержанию элемента на поверхности, а не в единицах атомной концентрации. Вычисление приведенной контрастности производилось по выражению:

$$K = \frac{K_i}{\sum_{j=1}^n K_j} \quad 2.2.1.$$

где $K_{i,j}$ -контрастность электронных линий, соответствующих определенным уровням i - и j -элементов. Контрастность отдельной линии определялась из соотношения:

$$K_i = (I_m - I_f) / I_f \quad 2.2.2.$$

где I_m -интенсивность спектра в максимуме электронной линии, I_f - интенсивность фона линии.

Интегральная интенсивность рентгеноэлектронного спектра определялась как площадь под кривой спектра. Относительная интегральная интенсивность вычислялась следующим образом:

$$I_{\text{odi}} = \frac{I_i}{\sum I_j} \quad 2.2.3.$$

Вычисление интенсивности фона проводилось по стандартной методике.

2.3. Развитие методики проведения эксперимента

Объекты исследований

1.Metalлоуглеродные наноструктуры, полученные методом низкоэнергетического синтеза (в нанореакторах).

В мировой практике, как правило, используются либо каталитические методики, требующие температур 500-700°C, либо плазменно-дуговые. В нашей работе проводились исследования металлоуглеродных наноструктур, полученных при температурах не более 400°C, которые являются пионерскими исследованиями в области синтеза углеродных нанотрубок .

Металлоуглеродные кластерные системы получали методом низкотемпературного синтеза из ароматических углеводородов или поливинилового спирта в активных средах слоистой структуры, представляющих собой расплавы солей или поликислот с интеркалированными ионами металлов, при воздействии тепловых импульсов небольшой мощности [13]. Из ароматических соединений использовался антрацен. Роль солей металлов ($MeCl_2$) сводится к отрыву атомов водорода от ароматического кольца с образованием связей H-Cl, и тем самым освобождения атомов углерода. Таким образом, основная идея способа заключается в применении минеральной слоистой среды, которая в межслойных пространствах (нанореакторах) формирует переходное состояние образующееся в результате преобразования при тепловом воздействии за счет окислительно-восстановительного синтеза в углеродные наноструктуры, трансформирует графитоподобный углерод, карбонизации

органических соединений, приводя к образованию нанотрубок или металлических наночастиц, покрытых углеродной оболочкой. Проведены исследования с соединениями следующих металлов: меди, никеля, кобальта, марганца, железа.

В объемной фазе углеродные нанотрубки были получены из механических смесей или гелей поливинилового спирта и хлоридов вышеуказанных металлов, либо поливанадиевых кислот. Гели готовились из водных растворов компонентов с последующим высушиванием.

Гели поливинилового спирта с поливанадиевой кислотой подвергались незначительному нагреванию – до 90°C. При этом происходило образование многослойных полых прямых углеродных нанотрубок со средним диаметром 50 нм.

Получение углеродных нанотрубок из ксерогелей, полученных совмещением поливинилового спирта с хлоридами 3d- металлов, требует нагрева до более высокой температуры – около 250°C. Нанотрубки имеют сильно искривленную форму и переплетены в виде «клубков», присутствует также некоторое количество одиночных нанотрубок и металлические наночастицы, покрытые углеродной оболочкой. Диаметр трубок варьируется от 20 до 60 нм.

Полученные продукты представляли собой тонкодисперсные порошки от темно-коричневого до черного цвета, практически нерастворимые в воде и органических растворителях, не реагирующие с растворами кислот и щелочей и накаливающиеся при нагревании. При окислении

концентрированной кипящей азотной кислотой в течение 15 мин. потеря массы составляла не более 7% в зависимости от образца.

В большинстве случаев используемый метод РЭС – исследуемый глубины в несколько десятков и сотен ангстрем – металлические кластеры не обнаруживал. Следовательно, они находятся на большой глубине – предположительно внутри трубок. Образующиеся металлические кластеры способствуют дальнейшему протеканию процесса дегидрополиконденсации – стимулированной карбонизации, ориентируя полиароматические цепи на своей поверхности и ослабляя С-Н связи.

Получаемые таким образом образцы представляли собой мелкодисперсные порошки, состоящие из смеси аморфного углерода, металлических наночастиц, фуллеренов и многослойных нанотрубок, что подтверждалось результатами электронной микроскопии [14].

2. Углеродные наноструктуры, полученные методом электродугового синтеза.

Для интерпретации рентгеноэлектронных спектров изучаемых металлоуглеродных наноструктур исследовались эталонные образцы. В качестве эталонных образцов использовались углеродные наноструктуры: фуллерен C₆₀, аморфный углерод, однослойные и многослойные нанотрубки, полученные широко распространенным в мировой практике методом электродугового синтеза. Данные образцы представляют собой чистые, без каких-либо металлических добавок порошки. Образцы были предоставлены Институтом проблем химической физики РАН (Черноголовка). Для их

получения использовался наиболее распространенный метод получения углеродных нанотрубок – метод электродугового испарения графита. При этом образуются рыхлая аморфизированная сажа, содержащая фуллерены, и твердый, катодный нарос (депозит), содержащий многослойные нанотрубки.

Испарением беззольного графитового стержня ($\rho=1,7 \text{ г/см}^3$) диаметром 8 мм и длиной 155 мм при силе тока 90 А и давлении гелия 500 торр были получены депозиты, содержащие до 20% МНТ со столбчатой структурой, параллельной оси депозита, и длиной пучков до 15 мм. Масса образующихся депозитов составляла 50-60% от массы испаренного графита. При условии стабилизации напряжения дуги и учета изменяющихся сопротивлений анода и депозита возможно получение многослойных нанотрубок длиной в несколько сантиметров.

Очистку многослойных нанотрубок от сопутствующих примесей и вскрытие нанотрубок проводили путем обработки серной и азотной кислотами или двукратной обработкой Br_2 , с последующим окислением на воздухе при 500°C .

С целью повышения концентрации однослойных нанотрубок в продуктах испарения в графитовый стержень вводили катализаторы. Катализаторы состояли из механической смеси графит – никель – кобальт в массовом соотношении 5,5:1:3. Использовали давление гелия 650 торр и силу тока в цепи 97 А. Оптимизация условий синтеза выявила необходимость удерживания среднего межэлектродного расстояния в пределах 2,5-3 мм.

Для синтеза однослойных нанотрубок также использовали графит – никель - иттриевую композицию. При этом условия синтеза были изменены (сила тока 90 А и давление гелия 500 торр). Содержание металлов в электроде: Ni – 1,9 ат.%, Y – 0,95 ат.%.

Образцы аттестованы методами рамановской спектроскопии и термогравиметрией.

Устранение эффектов зарядки поверхности образцов

Известно [1], что если облучаемый рентгеновским излучением образец является проводником, то между образцом и материалом спектрометра устанавливается электрическое равновесие (уровни Ферми выравниваются). Для таких образцов естественно было взять уровень Ферми материала за нуль отсчета кинетической энергии выбитого электрона, то есть определить величину $E_{св}$ из выражения:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \varphi, \quad 2.3.1$$

где φ – работа выхода материала спектрометра.

При облучении рентгеновскими лучами непроводящих образцов может изменяться потенциал их поверхности. Обычно поверхностный заряд положительный и тормозит эмитированные фотоэлектроны. Это уменьшение кинетической энергии проявляется в кажущемся увеличении энергии связи и поэтому ограничивает объем химической информации, получаемой из экспериментальных данных.

Эффект зарядки неодинаков в разных приборах, так как полный поток электронов с поверхности образца зависит от приборных характеристик.

Целью компенсации заряда является создание условий для точных измерений энергии связи. Компенсацию можно осуществить путем полной нейтрализации заряда или уменьшением его, по крайней мере, до величины, соответствующей потенциалу менее 0,1В. Учесть эффект зарядки можно с помощью внутреннего или внешнего эталона [15]. Одним из способов нейтрализации заряда является облучение образца медленными электронами, источником которых может быть катод, расположенный вблизи образца. Температуру катода регулируют, следя за полушириной фотоэлектронного пика одного из поверхностных компонентов (например, углерода). С увеличением тока катода полуширина пика уменьшается, достигает минимума и затем снова увеличивается, когда на поверхности образуется отрицательный заряд. На этой стадии поверхностный заряд уже ускоряет электроны. Расширение наблюдаемого пика связано с неравномерностью распределения заряда по поверхности образца. Заряд на поверхности равен нулю, когда ширина электронной линии минимальна. При этом предполагается, что контролируемый компонент находится в электрическом равновесии с образцом и соответствующий сигнал изменяется одновременно с зарядом. Если же необходимое электрическое равновесие отсутствует, то энергия связи, соответствующая другой компоненте, будет измерена неправильно.

При использовании метода внутреннего эталона в матрицу образца вводят тот или иной компонент. Полагают, что его энергия связи ($E_{св}$) известна и не меняется в серии исследуемых образцов.

В третьем способе используется внешний эталон. Самым распространенным внешним стандартом является линия C1s (285,0 эВ) от слоя углеводородов, оседающих на образце в результате проникновения в объем спектрометра паров диффузионного масла. Зарядки слоев углеводородов и образца одинаковы.

Изучаемые нами образцы представляли собой непроводящие системы, на поверхности которых при воздействии рентгеновского излучения возникает положительный заряд. Поскольку образцы представляли собой металлоуглеродные кластерные системы, и одной из основных исследуемых линий была 1s- линия углерода, метод внешнего стандарта нам не подходил. Метод внутреннего эталона в нашем случае также оказался не подходящим, т.к. введение любого элемента в матрицу образца привело бы лишь к усложнению формы C1s- спектра.

В нашем случае, чтобы исключить влияние эффектов зарядки, устанавливалась алюминиевая сетка на пути прохождения рентгеновского излучения между анодом рентгеновской трубки и поверхностью образца. При облучении сетки рентгеновским излучением выбиваются дополнительные электроны, которые нейтрализуют поверхностный положительный заряд. Предлагаемый нами метод избавления от зарядки образца оказался эффективным, о чем можно было судить по неизменности со временем энергетического положения и ширины полученных спектров.

Исследуемые образцы представляли собой мелкодисперсные порошки. Поскольку метод РЭС позволяет исследовать поверхность образцов, то

образец, нанесенный на подложку, должен лежать как можно более ровным и тонким слоем. Для достижения этого необходимо было выбрать материал подложки. Наиболее подходящей была выбрана медная подложка, так как медь является хорошим проводником и достаточно мягким материалом для нанесения на него образца. Исследуемый порошок втирался в рифленую медную подложку тонким слоем порядка 1 мкм.

Выбор оптимального режима съемки спектров

Для того чтобы получить узкие, хорошо разрешенные спектры C1s-линии, необходимо было подобрать оптимальный режим съемки спектров.

Исследования проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с двойной фокусировкой с разрешением менее 0,1 эВ, при возбуждении Al K α -линией (1486,6 эВ) в вакууме 10^{-6} - 10^{-7} Па ширина Au4f $_{7/2}$ равна 0,7 эВ. Режим работы рентгеновской трубки: U = 14 кВ, I = 30 мА.

Как было указано выше, для устранения эффектов зарядки образцов на окно рентгеновской трубки устанавливалась алюминиевая сетка, которая позволила нам избавиться от зарядки, но тем самым интенсивность спектров уменьшилась. С одной стороны необходимо было повысить интенсивность спектров, т.е. увеличить режим и устранить эффект зарядки, а с другой стороны – избежать разогрева подложки и разрушения образца, поэтому были выбраны следующие режимы съемки спектров:

C1s- линии (область сателлитов) – шаг по току 0,2 мА; время стояния в точке 60-100 с;

O1s- линии – шаг по току 0,5 мА; время стояния в точке 3-30 с.

Благодаря выбранному режиму съемки удалось избежать зарядки образцов и получить контрастные спектры. Выбранный режим позволил избежать разогрева подложки, тем самым, предотвратив разрушение образца.

2.4. Развитие методики идентификации C1s- спектров исследуемых образцов

С целью изучения химической связи, sp- гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода необходимо было интерпретировать C1s спектр, т.е. разложить его на составляющие. Для этого исследовались эталоны – углеродные составляющие из которых могут образовывать C1s спектр: C-C (sp^2) – графит, C-C (sp^3) – алмаз или фуллерен, C-H – углеводороды. На рис. 2.4.1.-2.4.3 приведены C1s спектры эталонов. Параметры спектров приведены в таблице 2.4.1.

Как отмечается в [2], у полимерных систем, имеющих ненасыщенные связи, ожидается наличие shake-up сателлитов. Однако они были детально исследованы только у углеводородных полимеров с ароматическими группами. Эти исследования показывают, что сателлиты обычно располагаются на 7 эВ ниже по шкале кинетической энергии по отношению к основному пику C1s, имеют асимметричную форму, иногда проявляются в виде отчетливого дублета и составляют до 10% от интенсивности основного пика. Такая структура однозначно соответствует двум переходам с возбуждением электрона, находящегося на одной из двух заполненных орбиталей на незаполненную орбиталь (т.е. $\pi \rightarrow \pi^*$). Следовательно, наличие

этих сателлитов является указанием на присутствие ароматических групп в исследуемом материале. В [2] указаны работы, в которых $\pi \rightarrow \pi^*$ - сателлиты использовались для определения структуры поверхности в тех случаях, когда регистрация пиков фотоэлектронов только с внутренних оболочек не подходила для этой цели.

Исследование C1s спектра графита

В проведенных ранее исследованиях по изучению электронной структуры алмаза и графита была обнаружена сателлитная структура, как в спектрах валентной полосы, так и в спектрах C1s- линии. Согласно данным [16], в спектре валентной полосы алмаза сателлит находится на расстоянии 32эВ от уровня Ферми, а в спектре C1s – на расстоянии 25эВ от основного максимума и составляет 0,4 интенсивности основного максимума C1s- спектра.

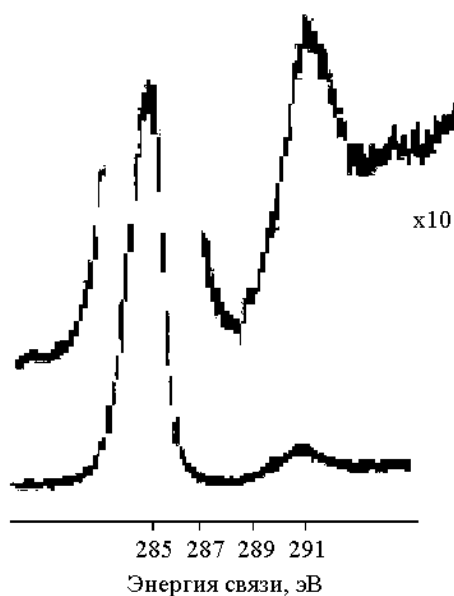


Рис.2.4.1. Shake-up сателлит, связанный с электронным $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходом, в спектре C1s полистирола.

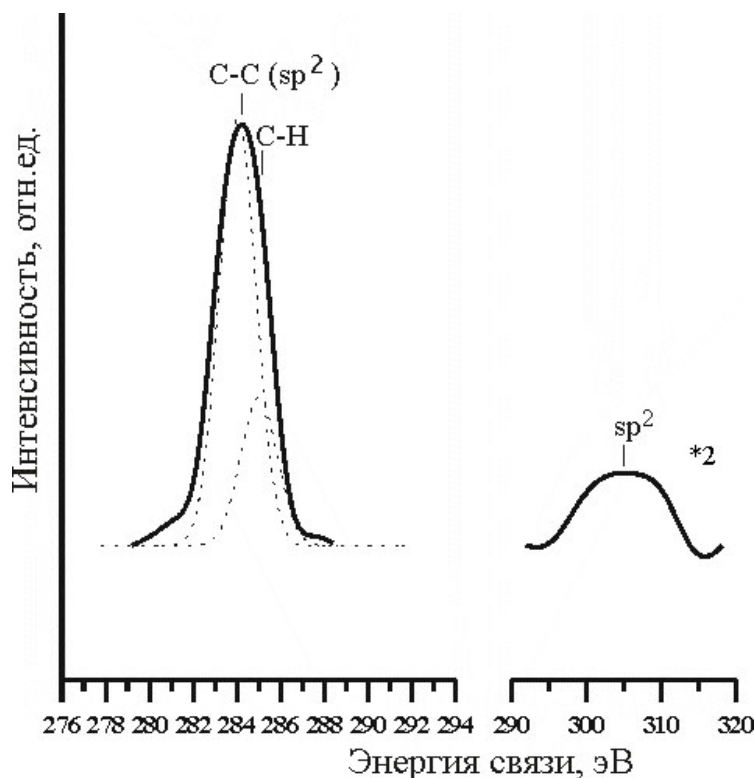


Рис.2.4.2. Рентгеноэлектронный C1s спектр графита.

В спектре валентной полосы графита сателлит расположен на расстоянии 30 эВ от уровня Ферми и по интенсивности превосходит максимум валентной полосы в 2,5 раза. В спектре C1s графита также имеется сателлит на расстоянии 22 эВ от основного пика, его интенсивность составляет 0,1 интенсивности основного спектра C1s.

В исследуемом нами C1s спектре графита (рис.2.4.3.) основной максимум с энергией связи 284,3 эВ соответствует C-C связям с sp²-гибридизацией валентных электронов. Сателлит находится на расстоянии 22 эВ от основного максимума в области 306 эВ, его относительная интенсивность 10%. Сателлит обусловлен энергетическими потерями, связанными с возникновением плазмонов. Следовательно, наличие в C1s

спектрах сателлита в области 306 эВ указывает на присутствие в спектре С-С связей с sp^2 -гибридизацией валентных электронов атомов углерода.

Во всех спектрах присутствуют составляющие, характерные для загрязнений от углеводородов С-Н (285,0 эВ) и адсорбированного кислорода С-О (287,0-290,0 эВ), т.к. образцы были внесены в рабочую камеру спектрометра с воздуха [17].

Исследование $C1s$ спектра аморфного углерода

В спектре аморфного углерода, представленного на рис.2.4.3, в области 313 эВ находится сателлит, характерный для sp^3 -гибридизации валентных электронов атомов углерода, с относительной интенсивностью 15%. Следовательно, в $C1s$ спектре присутствует составляющая, характерная для С-С связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов, на расстоянии 27 эВ от сателлита. Таким образом, образуются отдельные углеродные включения подобные шаровидной форме графита [18].

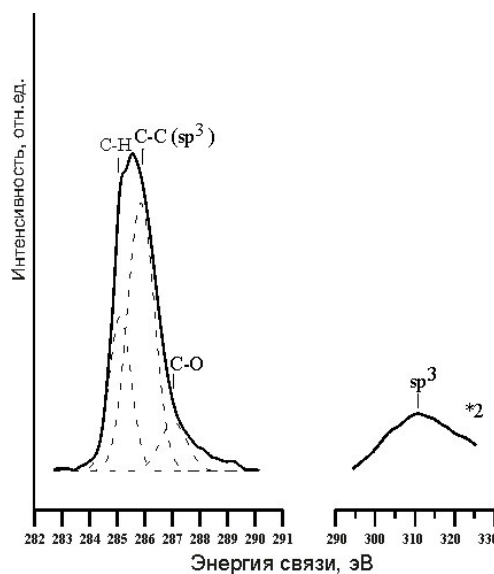


Рис.2.4.3. $C1s$ спектр аморфного углерода

В таблице 2.4.1 приведены параметры C1s спектров эталонных образцов: значения по энергетическим положениям спектров сателлитов, полуширины C1s-спектра, отношение интенсивностей спектра сателлита к основному максимуму.

Таблица 2.4.1. Параметры C1s спектров эталонных образцов

	Положение сателлита, эВ	Положение C1s пика, эВ	ПШПВ, эВ	I_{sat}/I_0 , $\Delta=10\%$
C-H	292,0±1,0	285,0±0,1	2,0±0,1	0,10
C-C (sp ²)	306,0±1,0	284,3±0,1	1,8±0,1	0,10
C-C (sp ³)	313,0±1,0	286,1±0,1	1,8±0,1	0,15

Таким образом, проведенные исследования химического строения углеводородов, графита, алмаза и аморфного углерода показали, что в C1s спектрах наблюдается сателлитная структура. В случае ароматических углеводородов сателлит находится на расстоянии 7 эВ от основного максимума и обусловлен $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом с относительной интенсивностью 10%. В случае C-C связи с sp²-гибридизацией валентных электронов (графит) сателлит расположен на расстоянии 22 эВ от основного максимума с относительной интенсивностью 10% и обусловлен плазмонными потерями энергии. В случае C-C связи с sp³-гибридизацией валентных электронов сателлит находится на расстоянии 27 эВ от основного максимума, его относительная интенсивность 15%, характеризует энергетические потери, связанные с возникновением плазмонов.

2.5. Изучение углеродных наносистем с известной структурой.

Дальнейшей задачей работы являлась разработка новой технологии получения нанотрубок. Поэтому после нахождения способа разложения C1s спектра на составляющие, определяющие химическую связь, sp -гибридизацию валентных электронов, ближнее окружение атомов углерода, необходимо было изучить C1s спектры наносистем с известной структурой: однослойные и многослойные нанотрубки, аморфный углерод. Это необходимо, чтобы по параметрам C1s спектра идентифицировать исследуемые структуры наночастиц.

Рентгеноэлектронное исследование углеродных однослойных нанотрубок.

В C1s- спектре однослойных нанотрубок, приведенном на рис.2.5.1 на фоне плавно поднимающегося спектра в высокоэнергетической области наблюдаются два сателлита, характерные для C-C связи с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов атомов углерода [14]. Следовательно, в C1s- спектре однослойных нанотрубок присутствуют обе эти составляющие с энергиями связи 284,3 и 286,1 эВ, с интенсивностью 1:0,1 и 1:0,15 относительно их сателлитов и шириной 1,8 эВ. Отношение C-C связей с sp^3 гибрилизацией валентных электронов в 2 раза меньше, чем с sp^2 . Из этого следует, что однослойные нанотрубки образуются в результате сворачивания графеновой плоскости.

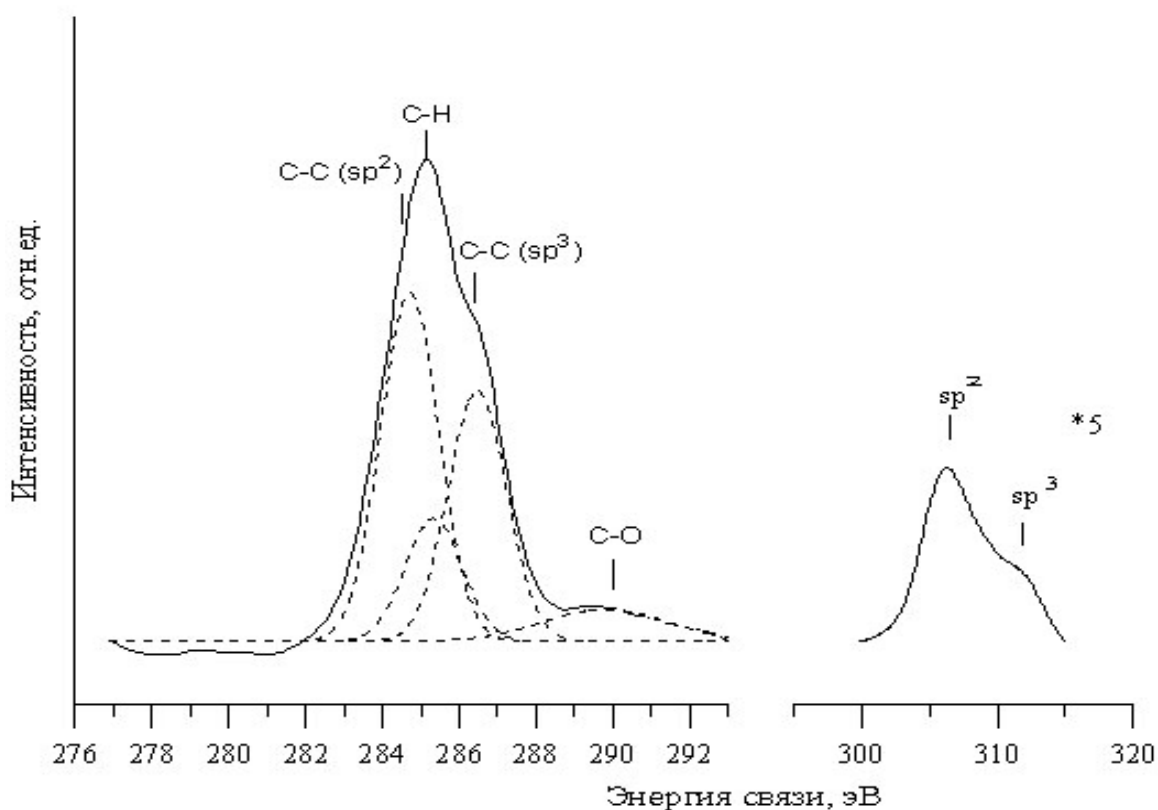


Рис.2.5.1. C1s спектр углеродных однослойных нанотрубок.

Рентгеноэлектронное исследование углеродных многослойных нанотрубок

Похожая ситуация наблюдается в C1s- спектре многослойных нанотрубок (рис.2.5.2). В области 306 и 313 эВ находятся два сателлита, характерные для C1s спектра графита и алмаза с относительной интенсивностью 10% и 15%. Следовательно, в спектре две составляющие соответствуют C-C связям различной гибридизации валентных электронов атомов углерода (sp^2 и sp^3). C-C составляющая с sp^3 - гибридизацией валентных электронов в спектре увеличилась [14].

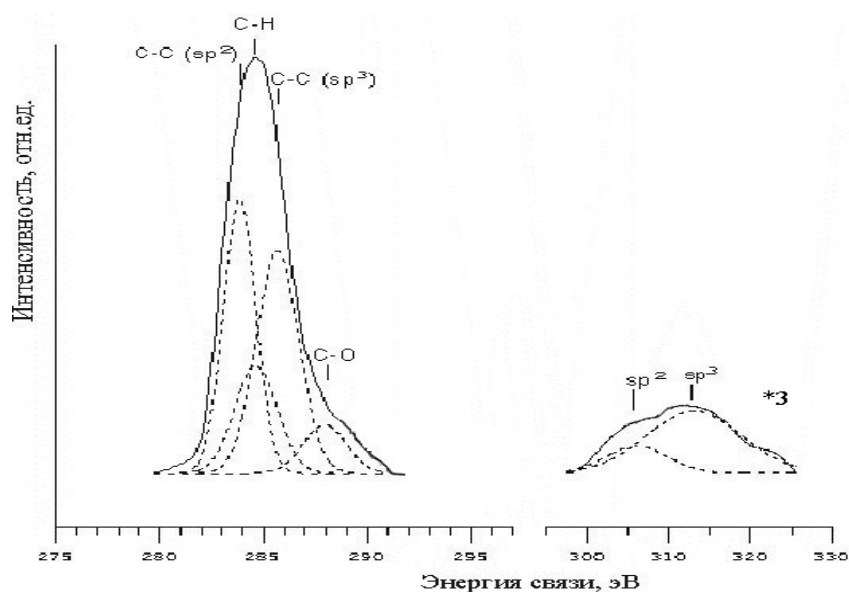


Рис.2.5.2. C1s спектр углеродных многослойных нанотрубок.

Рентгеноэлектронное исследование фуллеренов C₆₀

Известно, что для алмаза характерна sp^3 -гибридизация валентных электронов атомов углерода, сателлит находится на 25-27 эВ от основного максимума в высокоэнергетической области. В спектре C1s фуллерена (рис.2.5.3) основной максимум соответствует C-C связям с sp^3 -гибридизацией с энергией связи 286,1 эВ. На расстоянии 27 эВ от него находится сателлит, обусловленный энергетическими потерями, связанными с возникновением плазмонов, его интенсивность относительно интенсивности основного максимума составляет 15%. Следовательно, наличие сателлита в области 313 эВ в спектрах C1s указывает на присутствие C-C связей с sp^3 -гибридизацией.

Как показали дальнейшие исследования, соотношение sp^2 и sp^3 гибридинизованных валентных электронов углерода будет меняться в зависимости от диаметра и вида получаемых наноструктур. Для фуллеренов

и нанотрубок больших диаметров можно ожидать значительное увеличение sp^2 -гибридизации валентных электронов атомов углерода, по сравнению с sp^3 -гибридизацией. Таким образом, изучение эталонов наночастиц с известной структурой дает возможность идентифицировать любую исследуемую структуру по форме C1s спектров, что необходимо для разработки новой технологии получения наноструктур.

Основываясь на результатах рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что относительное содержание C-C и Me-C связей, тип гибридизации валентных s, p электронов атомов углерода в рентгеноэлектронных спектрах позволяет осуществлять контроль за формированием и ростом наноструктур. Увеличение содержания этих связей в спектре коррелирует, согласно данным электронной микроскопии, с ростом металлоуглеродных наноструктур.

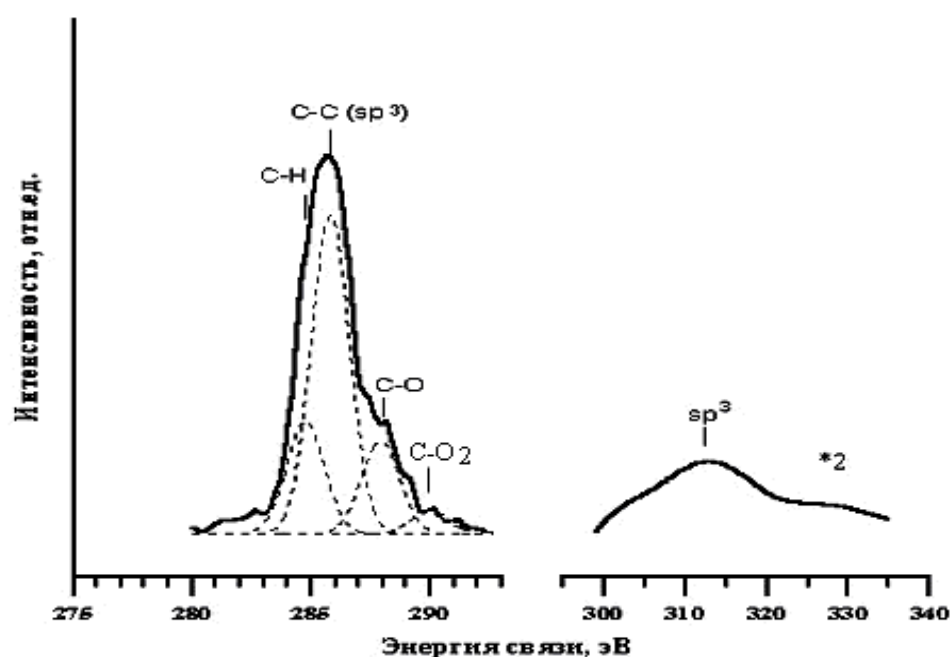


Рис.2.5.3. C1s спектр фуллерена C₆₀.

Таблица 2.5.1. Расстояние от основной линии C1s до сателлита (ΔE) и отношение интенсивности сателлита к C1s спектру.

	ΔE , эВ	I_s/I_0 , $\Delta=10\%$
Углеводороды [19]	7 ± 1	0,10
Графит	22 ± 1	0,10
Алмаз [13]	27 ± 1	0,15
Фуллерен	27 ± 1	0,15
Аморфный углерод	27 ± 1	0,15
Однослойные нанотрубки	22 ± 1	0,10
	27 ± 1	0,15
Многослойные нанотрубки	22 ± 1	0,10
	27 ± 1	0,15

2.6. Калибровка рентгеноэлектронных спектров

В работах по рентгеноэлектронной спектроскопии в качестве калибровочной линии часто выбирается C1s- линия, соответствующая осадку паров углеводородов с энергией связи равной 285,0 эВ. Поскольку исследуемые нами образцы представляли собой металлоуглеродные системы, и одной из основных информационных линий была линия C1s, то такой метод калибровки спектров нам не подходил.

Используется еще один метод калибровки: на образец сверху наносится тонкая полоска Au или другого металла. Однако в нашем случае этот способ калибровки создает определенные трудности с расшифровкой C1s- спектра, поскольку в нем неизменно будет присутствовать составляющая от углеводородов, находящихся на поверхности Au. Тем самым возникла необходимость искать другой способ калибровки спектров. Линии O1s нас также не устроили, поскольку они имели сложную форму и малые интенсивности.

Так как общепринятый способ калибровки по C1s- спектрам углеводородов (285,0 эВ) в нашем случае не применим, то стояла задача развить новый способ калибровки спектров.

Как можно видеть из рис. 2.4.1-2.4.3, во всех C1s спектрах эталонных образцов наблюдается сателлитная структура, обусловленная различными эффектами, такими как shake-up процессами, возникновением плазмонов. Согласно этим спектрам и их параметрам, приведенным в табл.2.5.1 ароматические углеводороды C-H имеют сателлит на расстоянии 7 эВ от основного максимума, его относительная интенсивность – 10%; C-C связи с sp^2 - гибридизацией – сателлит на расстоянии 22 эВ с относительной интенсивностью 10%; а C-C связи с sp^3 - гибридизацией – сателлит на расстоянии 27 эВ с относительной интенсивностью 15%.

Таким образом, сателлитная структура в C1s спектрах эталонных образцов позволяет создать новый способ калибровки и определять не только энергетическое положение составляющих, но и их интенсивность. Ширина спектров определяется из спектров эталонных образцов.

Все рентгеноэлектронные исследования, результаты которых приведены ниже, выполнены с использованием характеристического излучения $Al K\alpha_{1,2}$ (1486,6 эВ). Исследовались основные электронные C1s и O1s уровни. Определение интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли в [2]. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

Разложение спектров на составляющие проводилось программой, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываем энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ.

Рассмотрим разложение спектра на составляющие на примере C1s спектра однослойных нанотрубок (рис.2.4.2). В области 306,0 эВ наблюдается сателлит, характерный для графита (sp^2 -гибридизация). Известно, что на расстоянии 22 эВ от него находится C-C составляющая в C1s спектре с sp^2 -гибридизацией (энергия связи 284,3 эВ). Измеряя интенсивность сателлита, и зная отношение I_s/I_o (см. табл.2), находим интенсивность C-C составляющей с sp^2 -гибридизацией. Кроме того, в спектре присутствует сателлит в области 313 эВ, который характерен для алмаза или фуллерена. На расстоянии 27 эВ от него находится C-C составляющая с sp^3 -гибридизацией ($E_{св} = 286,1$ эВ). Зная отношение I_s/I_o (см. табл.2.5.1), можно определить интенсивность C-C составляющей с sp^3 -гибридизацией валентных электронов атомов углерода в C1s спектре.

Таким образом, благодаря выбранному способу калибровки спектров в программу по разложению спектров закладываем энергетическое положение C-C составляющих с sp^2 - и sp^3 - типом гибридизации, их интенсивности и ширину C1s спектра. Следовательно, предложенный метод идентификации

C1s спектров позволяет однозначно интерпретировать полученные рентгеноэлектронные спектры наноматериалов.

Таким образом, расширена область применения метода РЭС для исследований металлоуглеродных кластерных наноматериалов. При этом были установлены:

- способ устранения эффектов зарядки поверхности и материал подложки;
- оптимальные режимы съемки спектров;
- методика идентификации C1s- спектров исследуемых образцов с использованием эталонных образцов: фуллерена C₆₀, одностенных и многостенных нанотрубок, аморфного углерода, графита, алмаза и углеводорода;
- исследование сателлитной структуры в спектрах эталонных образцов для определения типа гибридизации валентных s, p электронов атомов углерода металлоуглеродных кластерных наноструктур.

Таким образом, развитие нового способа калибровки спектров с использованием сателлитной структуры C1s спектров эталонных образцов позволяет осуществлять разложение исследуемого C1s спектра на составляющие, определяющие химическую связь, тип гибридизации валентных электронов, ближнее окружение атомов углерода. Изучение же эталонных наносистем с известной структурой дает возможность для идентификации любой исследуемой структуры по форме C1s спектров, что необходимо для разработки новой технологии получения наноструктур.

Литература к Главе 2.

1. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. - 493с.;
2. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. - 600с.;
3. В. А. Трапезников, А. В. Евстафьев, С. И. Ключников, В. Л. Кузнецов, Ф. Б. Максютов, Ю. Ф. Пономарев, В. П. Сапожников, О. Б. Соколов, И. Н. Шабанова Создание бета спектрометра с двойной фокусировкой в поперечном магнитном поле с автокомпенсацией вариаций внешних магнитных полей (электронный магнитный спектрометр) /; ВНТИЦентр. – М., 1974. –136стр. – Деп. в ВНТИЦентре, 1974, № Б361909.
4. Трапезников В.А., Ефименко А.И., Евстафьев А.В. и др. Автоматизированный электронный магнитный спектрометр. - ВНТИЦентр. - М., 1975. - № Б430326. - 176с.;
5. Шабанова И.Н., Сапожников В.П., Баянкин В.Я., Брагин В.Г. «Энергоанализатор рентгеноэлектронного магнитного спектрометра». // ПТЭ. – 1975. - № 5. - С.38-39;
6. В.А. Трапезников, А.В.Евстафьев, В.П.Сапожников, И.Н.Шабанова, О.И.Ключников, Ф.Б.Максютов, В.Л.Кузнецов, О.Б.Соколов Электронный магнитный спектрометр// ФММ, 1973, 36, 1293-1308
7. В. Г. Брагин, И. Н. Шабанова, В. А. Трапезников Технологические приспособления в электронном магнитном спектрометре // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 6. – С. 188-190.
8. В.А.Трапезников, И.Н. Шабанова, Д.В. Варганов, Л.В. Добышева и др. Новые автоматизированные рентгено-электронные спектрометры: спектрометры с технологическими приставками и манипуляторами, спектрометр для исследования расплавов. Изв. АН СССР. сер.физ. 1986. Т. 50. № 9. С. 1677-1682.
9. Ключников О.И., Бараз Э.И., Трапезников В.А. Стабилизированный источник питания. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. - Л.: Изд-во СКБ РА, 1974. - Вып.13. - С.109-112;
10. Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. - М.: Мир, 1988. - 365с.;
11. В.А.Трапезников, И.Н. Шабанова, А.В.Холзаков, Г.А. Пономарёв, А.В.Мурин, Г.В.Сапожников «Рентгеноэлектронная спектроскопия жидких и аморфных металлических систем»// Москва-Ижевск, Из-во «Удмуртский университет», Институт компьютерных исследований, 2011, 280с.
12. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Шрайбер С.И., Варганов Д.В. Создание автоматизированного электронного магнитного спектрометра для исследования расплавов (ЭМС-3). Отчет гос. рег. 01840064476. //М: ВИНТИЦентр, 1988, 127с.
13. Кодолов В.И., Болденков О.Ю., Хохряков Н.В. и др. «Исследование продуктов реакции дегидрополиконденсации и карбонизации ароматических углеводородов с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов». // Аналитика и контроль. – 1999. - №4. - С.18-25;
14. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. «X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the formation of metal-carbon tubules». // Surface and Interface Analysis. – 2002. - V.34. - P.80-83.;
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984. - 255с.;
16. Шабанова И.Н. «Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для определения степени аморфности поверхностных слоев сплавов Fe₇₀-Cr₁₀-X₁₃-C₇ (X = B, Si, P)». // Известия АН СССР, серия физическая. – 1982. - Т.46. - №4. - С.784-788;
17. Л.Г.Макарова, И.Н.Шабанова, Н.С.Теребова «Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования химического строения углеродных наноструктур» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005, т.71, №5, с.26-28

18. Колобова К.М., Шабанова И.Н., Кулябина О.А. и др. Исследование электронной структуры шаровидного графита в алюминиевых чугунах. // Физика металлов и металловедение. – 1981. - Т.51. - №4. - С.890-893;
19. Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия неупорядоченных систем на основе переходных металлов. Дисс. ... д-ра физ.-мат.наук – Ижевск, 1990. - 502с.;

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

3.1. Исследование металл/углеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлоридов металлов

Выход металл/углеродных наноструктур исследовался по выходу C-C, C-Me связей относительно C-H связей.

Исследовались образцы, полученные из антрацена и гидрата хлорида марганца.

Первая составляющая в C1s-спектре продукта реакции соответствует взаимодействию Mn-C, поскольку из результатов эксперимента выявлено присутствие на поверхности образца Mn. Вторая составляющая соответствует C-C (sp^2) связи (284,3 эВ [1]). Составляющая при 285,0 эВ характерна C-H связи. Отношение C-C/C-H = 0,5.

Добавление $AlCl_3$ привело к исчезновению связи Mn-C и увеличению C-C связи с sp^2 -гибридизацией (см. рис.3.1.1). При добавлении NaCl в C1s спектре связи Me-C отсутствуют и наблюдается рост C-C связей с sp^2 -гибридизацией.

Рекомендовано в данной серии применять следующую технологию: добавление $AlCl_3$. В ходе проведенных экспериментов обнаружено, что проведение синтеза в присутствии $AlCl_3$ не приводит к обнаружению Me-C взаимодействий в отличие от проведения синтеза без хлоридов переходных металлов. Следовательно, применение в качестве стимуляторов хлоридов

непереходных металлов из-за слабых ионных связей, образуемых атомами металла и хлора, приводит к росту С-С связей только с sp^2 -гибридизацией валентных электронов.

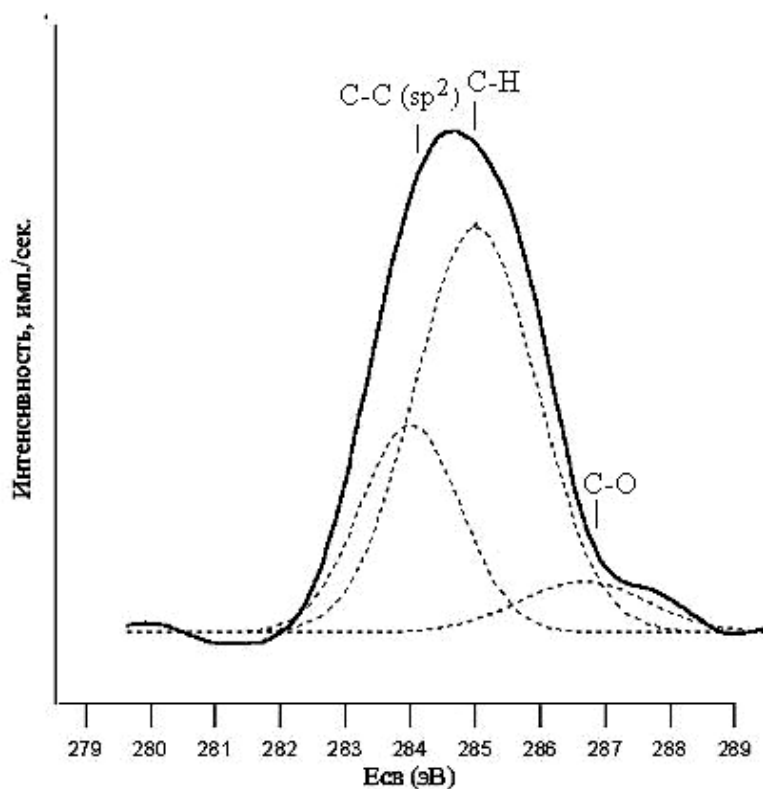


Рис. 3.1.1. C1s спектр металл/углеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и $MnCl_2$, с добавлением в смесь хлорида алюминия.

Исследования металлоуглеродных нанотрубок, полученных из смеси антрацена и хлоридов переходных 3d-металлов

С целью изучения влияния заполнения 3d-оболочки металла – стимулятора и его содержания исследовались смеси с Mn, Co и Ni [2, 3].

Проведены исследования образцов, полученных из смеси антрацена и хлорида марганца. На рис.3.1.2 представлены C1s спектры этих систем с

разным содержанием исходных компонент (антрацен : соль) – а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении. Спектры имеют сложную форму. Спектры а) и б) состоят из трех составляющих, которые по своему энергетическому положению [4] соответствуют связям С-Н (285,0 эВ), С-С (sp^3 -гибридизация валентных электронов) (286,1 эВ) и С-О (289,0 эВ). Анализ спектров показывает, что увеличение соли вдвое ведет к очень незначительным изменениям в структуре спектров. Процентное отношение химических связей представлено в таблице 3.1.1. Вид и форма спектров практически одни и те же. Немного отличается спектр, представленный на рис.3.1.2(в). При увеличении содержания хлорида марганца до 3 молей уменьшается в 2 раза содержание углеводородных связей, и увеличивается С-С составляющая с sp^3 -гибридизацией. По спектру можно отметить, что соотношение между интенсивностями С-С и С-Н связей изменилось незначительно. Следовательно, образуются структуры, подобные аморфному углероду, т.е. в процессе синтеза образуются компактные включения углерода с sp^3 -гибридизацией. Это связано в большей степени с прочными ковалентными связями, которые образуют атомы Mn с атомами Cl и C.

На рис.3.1.3 представлены Cls спектры систем, полученных из смеси антрацена и хлорида кобальта. При отношении антрацен:соль 1:1 в спектре выделяются четыре составляющие, соответствующие Met-C взаимодействиям (283,0 эВ), С-С графитоподобным связям (284,3 эВ), С-Н (285,0 эВ) С-С алмазоподобным (286,1 эВ) и CO₂ (286,1-287,0 эВ) [5, 6].

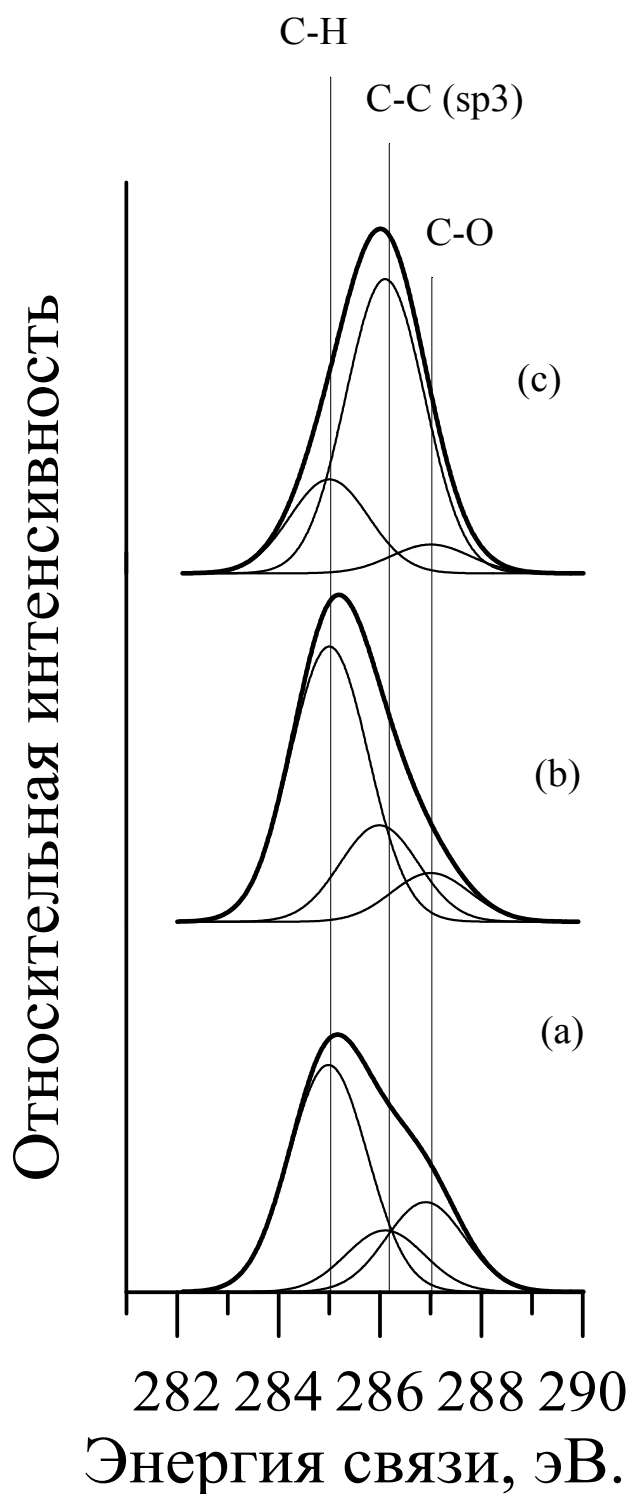


Рис.3.1.2. C1s спектры металл/углеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида марганца, с разным содержанием MnCl₂: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении.

Увеличение хлорида кобальта в 2 раза привело к сильному изменению интенсивности состава в спектре C1s, что отражено на рис.3.1.3(б) и в

таблице 3.1.2. Содержание С-С связей выросло (sp^2 – с 23,3% до 38,8%; sp^3 – с 8,1% до 21,3%), а С-Н связей уменьшилось с 44,2% до 35,16%, составляющей при 283эВ. не наблюдается. Увеличение содержания соли до 3 молей (рис.3.1.3с) не приводит к значительным изменениям в спектре C1s. Увеличение С-С связей с sp^2 - и sp^3 - гибридизацией позволяет сделать предположение об образовании удлинённых цилиндрических структур, находящихся в аморфной матрице.

На рис.3.1.4 приведены рентгеноэлектронные C1s спектры металл/углеродных наносистем, полученных при совмещении антрацена и хлорида никеля с разным содержанием исходных веществ. В зависимости от содержания хлорида никеля процентный состав С-С и С-Н связей меняется. Сравнивая спектры можно отметить, что при увеличении содержания хлорида никеля в смеси от 1 до 2 моль наблюдается рост числа С-С связей (sp^2 – с 41,0% до 48,6%; sp^3 – с 15,4% до 25,0%) и уменьшение числа С-Н связей с 41,0% до 22,2%. Дальнейшее увеличение хлорида никеля, как видно из рис.3.1.4(с), приводит к росту С-С связей (sp^3 - конфигурация) до 31,4%.

Из проведенных исследований эталонных нанотрубок следует, что в C1s спектрах за образование нанотрубок ответственны С-С связи с sp^2 - и sp^3 - гибридизацией валентных электронов атомов углерода, поэтому использование в качестве стимулятора хлорида никеля, по-видимому, приводит к образованию нанотрубок.

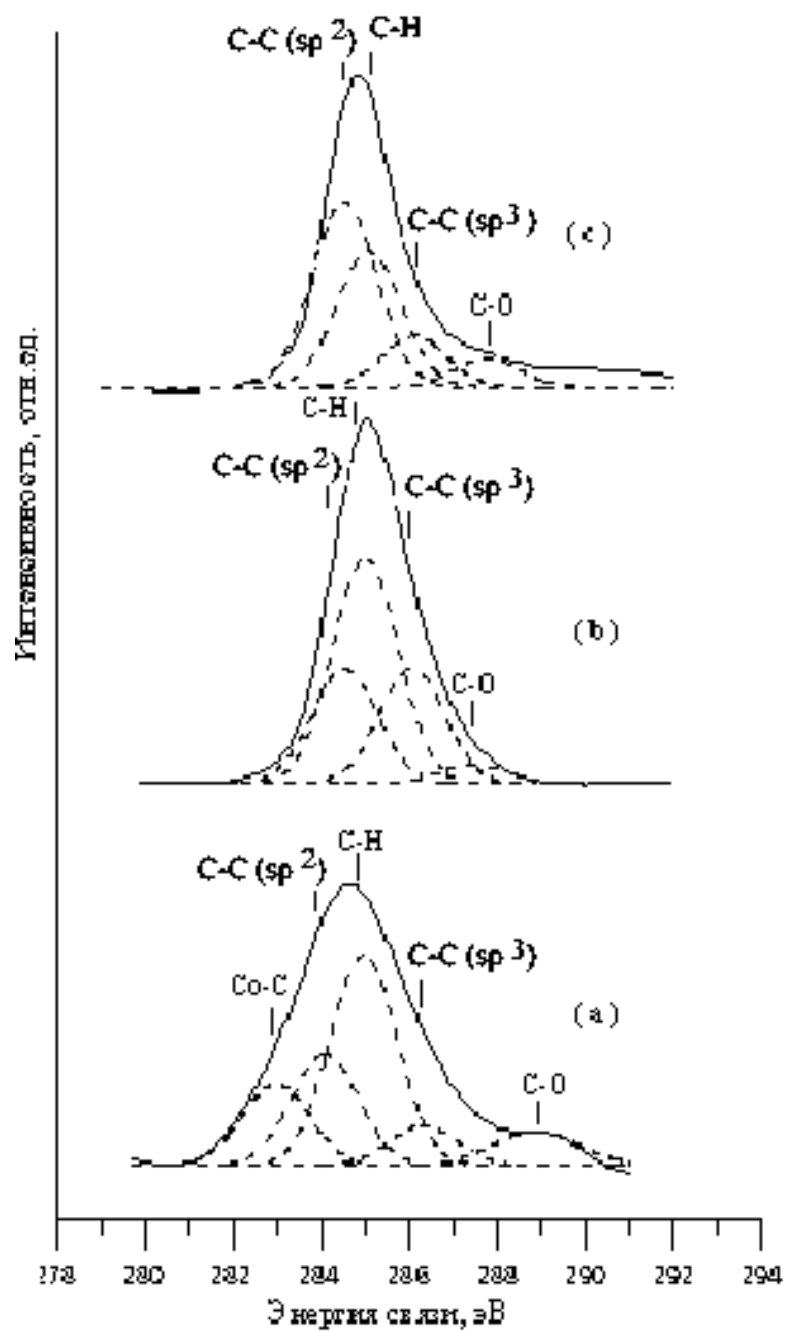


Рис.3.1.3. C1s спектры металл/углеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида кобальта, с разным содержанием CoCl₂: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении.

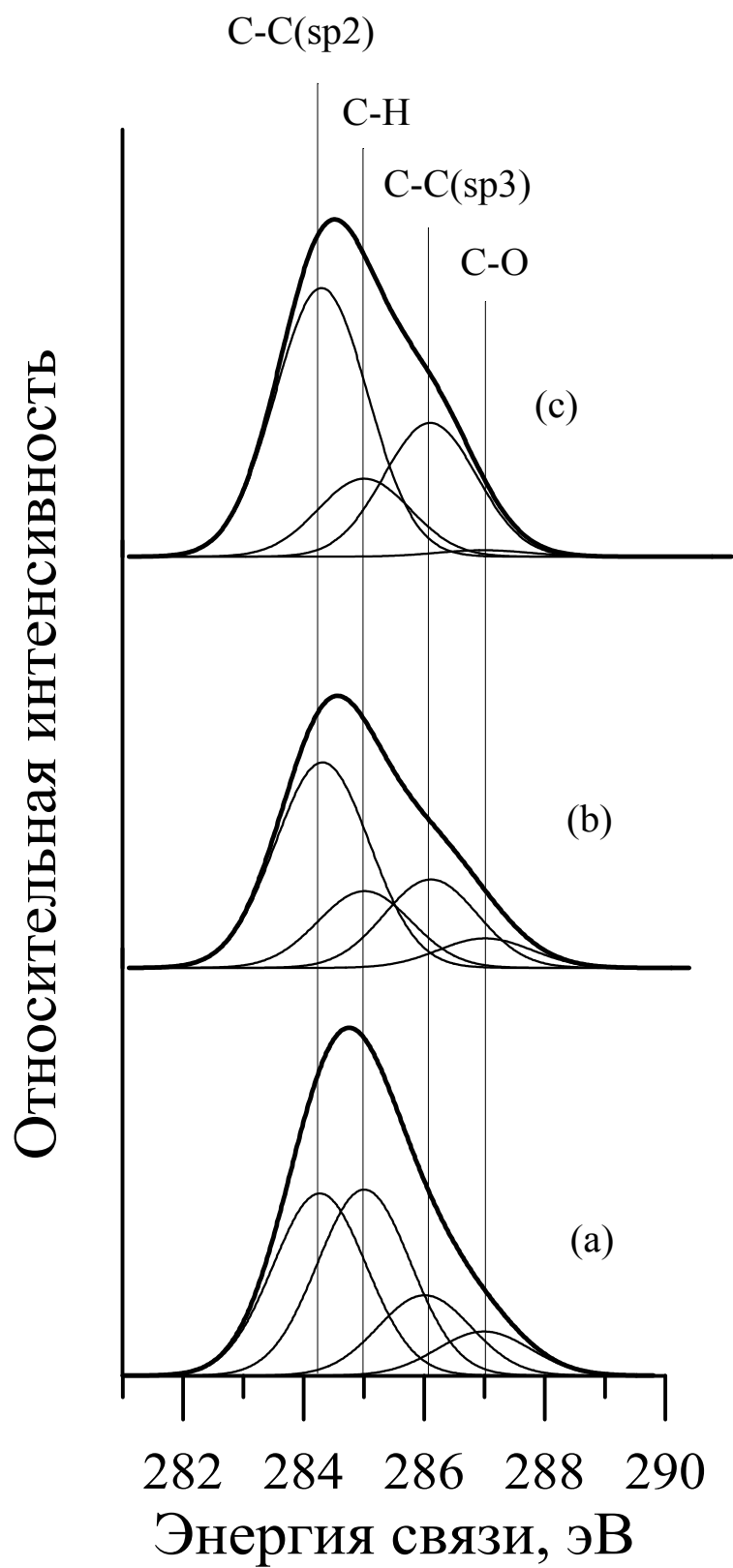


Рис.3.1.4. $C1s$ спектры металлоуглеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида никеля, с разным содержанием $NiCl_2$: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3 – в мольном отношении.

Полученные результаты представлены в табл.3.1.2 и на рис.3.1.5. Из рисунка видно, что рост нанотрубок лучше всего осуществляется с использованием в качестве стимулятора хлорида никеля. Даже при содержании 2 молей NiCl_2 в смеси наблюдается резкий скачок отношения C-C связей с sp^2 - и sp^3 - гибридизацией валентных электронов атомов углерода, что говорит о возможности образовании цилиндрических структур.

Таблица 3.1.2. Процентное содержание составляющих C1s спектров и отношение интенсивностей C-C и C-H связей в зависимости от содержания металлического стимулятора и заполнения d- оболочки металла.

Антрацен+ MeCl_2	Me-C	C-C (sp^2)	C-H	C-C (sp^3)	C-O	$\frac{C-C}{C-H}$, $\Delta=10\%$
Антрацен+ MnCl_2 1:1	-	-	69,8%	12,8%	17,4%	0,2
Антрацен+ MnCl_2 1:2	-	-	70,0%	24,7%	5,3%	0,4
Антрацен+ MnCl_2 1:3	-	-	35,6%	56,2%	8,2%	1,6
Антрацен+ CoCl_2 1:1	17,4%	23,3%	44,2%	8,1%	7,0%	0,7
Антрацен+ CoCl_2 1:2	-	24,3%	47,0%	24,3%	4,4%	1,0
Антрацен+ CoCl_2 1:3	-	46,5%	33,3%	13,5%	6,7%	1,8
Антрацен+ NiCl_2 1:1	-	41,0%	41,0%	15,4%	2,6%	1,4
Антрацен+ NiCl_2 1:2	-	48,6%	22,2%	25,0%	4,2%	3,3
Антрацен+ NiCl_2 1:3	-	45,3%	21,0%	31,4%	2,3%	3,6

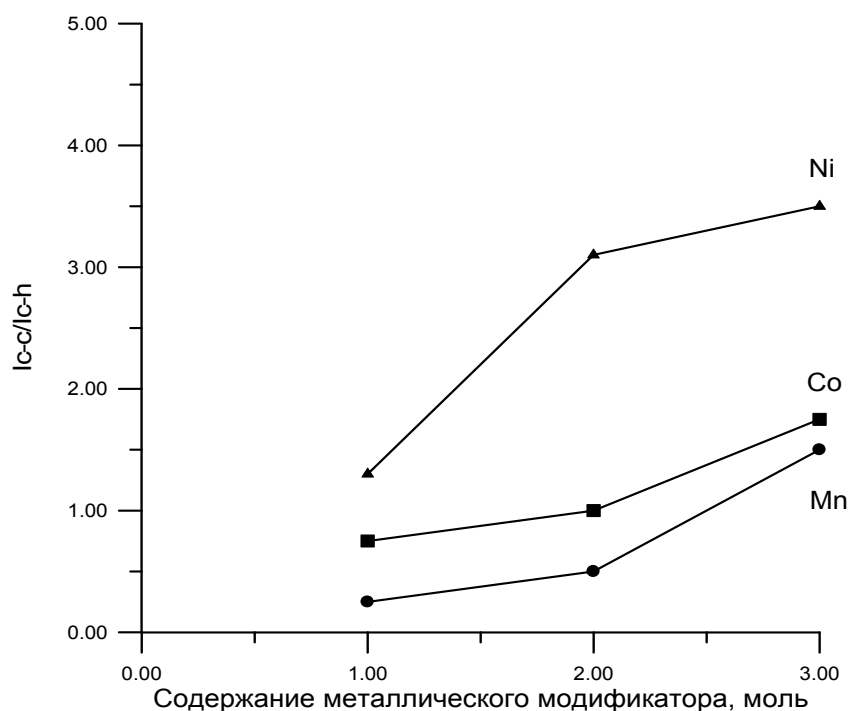


Рис.3.1.5. Отношение C-C и C-H связей в зависимости от содержания металлического модификатора и заполнения d оболочки металла.

Квантово-химические расчеты, приведенные в работе [7], дают следующий ряд металлов по прочности связи металл-кольцо: Mn-Co-Ni. В этом же ряду согласно расчетам облегчается и отрыв протона от кольца. Эти расчеты показали, что вероятность образования нанотрубок [25] растет в ряду Mn-Co-Ni, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами рентгеноэлектронной спектроскопии.

Следовательно:

1. Применение в качестве стимуляторов солей 3d- металлов приводит к образованию C-C связей с sp^2 и sp^3 –гибридизацией, соотношение которых зависит от заполнения d- оболочки металла.

2. Число С-С связей зависит от заполнения d- оболочки металла – стимулятора. С увеличением заполнения d- оболочки при переходе от Mn к Co и Ni относительное число С-С связей увеличивается.

3. Число С-С связей зависит от содержания в смеси стимулятора. Показано, что число С-С связей относительно С-Н растет с увеличением содержания соли металла.

Сравнение полученных данных с результатами просвечивающей электронной микроскопии показало их хорошее соответствие. Изучение микроструктуры образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160кВ [8, 9] (микроструктуры приведены на рис.3.1.6).

При электронно-микроскопическом исследовании выявлено, что образцы находятся как в аморфном, так и в мелкокристаллическом состояниях.

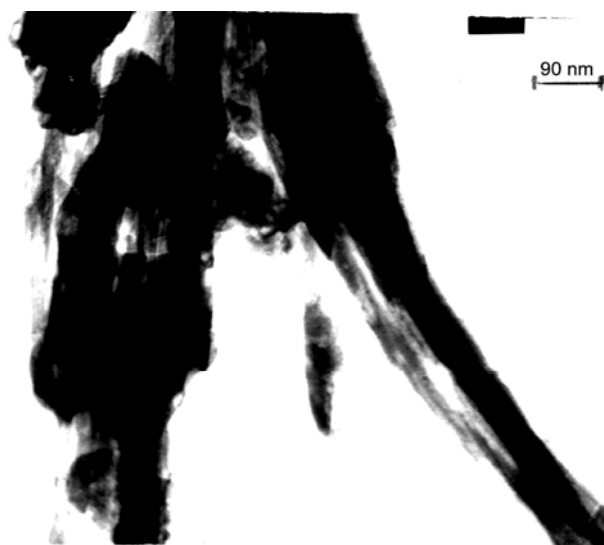
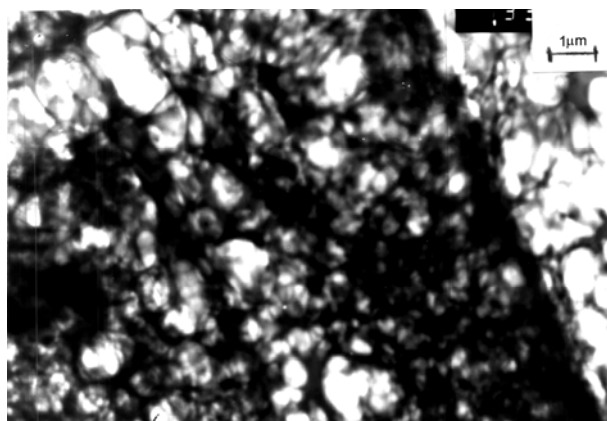
В основном микроструктура образцов, полученных из смеси антрацена и хлорида марганца, представляет собой скрученные в рулон перфорированные пленки, которые стыкуются друг с другом боковыми поверхностями (рис.3.1.6а). Следует отметить, что при просмотре в микроскоп таких сложных объектов всегда есть трудности в интерпретации, поскольку в результате наблюдений объемные структуры проецируются на плоскость. В данном случае морфологию удалось понять только после того, как край образца был термически разрушен под действием электронного пучка. В результате хорошо выявилось пространственное поперечное сечение образца,

слоистое расположение пленок в нем, а также ячеистое строение самих пленок. Размер перфорации на пленках от 0,5 до 2,5 мкм. Также в образцах замечено присутствие наночастиц (рис.6а), электронная дифракция от которых, характерна для аморфного состояния. Размер таких частиц от 50 до 200 нм, они могут быть многогранными или сферической формы.

Для образцов, полученных из смеси антрацена и хлорида кобальта (рис.3.11.6b), наблюдались крупные образования, которые при малом увеличении подобны дендритам, дифракция от них аморфная. Можно предположить, что такие протяженные «дендриты» образованы из аморфного углерода.

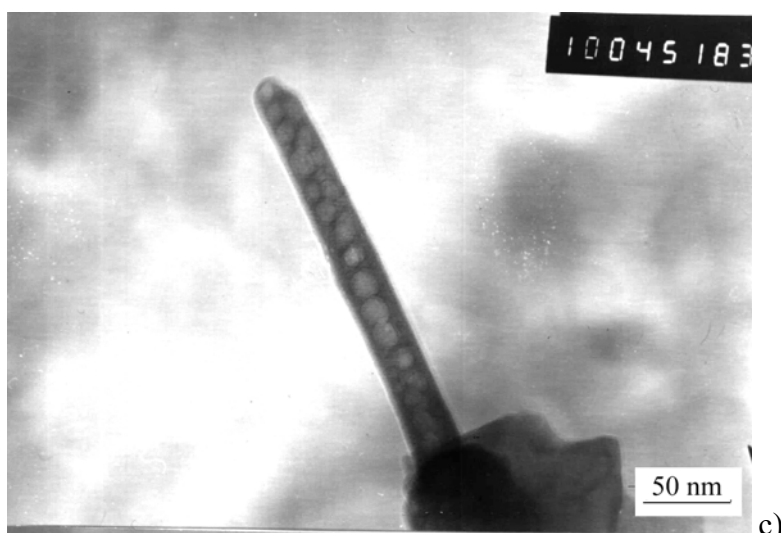
На рис.3.1.6с приведена микроструктура образца, полученного из смеси антрацена и хлорида никеля. Наблюдался рост нанокристаллической структуры, которая формируется на дендритах. Образование нанотрубок начинается на аморфном углероде. Наночастицы металла, вкрапленные в аморфный углерод, являются основой для роста тубуленов. На частицах металла происходит рост разветвленных структур, так называемых «дендритов».

На основе полученных данных по рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии предложен механизм образования металлоуглеродных наноструктур. В работе [10] представлены разные стадии образования нанотрубок. Так, например, в случае хлорида марганца образуются только структуры, представляющие собой основу для дальнейшего процесса роста нанотрубок.



a)

b)



c)

Рис.3.1.6. Микроструктуры металл/углеродных систем, полученных из смеси антрацена и хлорида металла: MnCl_2 (a); CoCl_2 (b); NiCl_2 (c).

Вторая стадия образования нанотрубок демонстрируется в случае хлорида кобальта. На частицах металла образуются дендритоподобные структуры. Образование и рост нанотрубок идет в случае хлорида никеля. Эти предположения, основанные на данных рентгеноэлектронной спектроскопии, в полной мере подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты рентгеноэлектронных исследований наноструктур указывают направление дальнейшего развития технологии получения нанотрубок (рост нанотрубок на фольгах [11], модификация эпоксидных композитов [12] и др.). Таким образом, полученные закономерности могут способствовать развитию новых направлений в синтезе нанотрубок с уникальными свойствами.

3.2. Сравнительное исследование наноструктур, полученных методами электродугового синтеза и синтеза из ароматических углеводородов в нанореакторах матриц.

Проведены сравнительные исследования химического строения металлоуглеродных наноструктур, полученных из смеси антрацена и хлорида никеля, и однослойных нанотрубок, полученных методом электродугового синтеза.

В C1s- спектре однослойных нанотрубок, приведенном на рис.3.2.1 на фоне плавно поднимающегося спектра в высокоэнергетической области наблюдаются два сателлита, характерные для C-C связи с sp^2 - и sp^3 -

гибридизацией валентных электронов атомов углерода. Следовательно, в C1s- спектре однослойных нанотрубок присутствуют обе эти составляющие с энергиями связи 284,3 и 286,1 эВ, с интенсивностью 1:0,1 и 1:0,15 относительно их сателлитов и шириной 1,8 эВ. Отношение C-C связей с sp^3 гибридизацией валентных электронов в 2 раза меньше, чем с sp^2 . Кроме того, в спектре присутствуют составляющие, которые соответствуют загрязнениям от углеводородов C-H и адсорбированного кислорода C-O. Их процентное отношение (54:18,4:20:6,4)%. Из этого следует, что однослойные нанотрубки образуются в результате сворачивания графеновой плоскости.

На рис.3.2.2 приведен C1s спектр металл/углеродных нанотрубок, полученных с помощью синтеза из смеси антрацена и хлорида никеля. В области 306 и 313 эВ наблюдаются два сателлита, характерные для графита и алмаза, т.е. для sp^2 - и sp^3 - гибридизации валентных электронов атомов углерода. Следовательно, в спектре присутствуют две составляющие, характерные для C-C связей с sp^2 - и sp^3 - гибридизацией. Их отношение, также как и для нанотрубок, полученных методом электродугового синтеза, составляет 2:1. Вторая и четвертая составляющие, характерны для загрязнений от углеводородов (C-H) и адсорбированного кислорода (C-O).

Из рис.3.2.1 и рис.3.2.2 видно, что предлагаемый метод синтеза позволяет получать нанотрубки, поскольку в C1s спектре металлоуглеродных наносистем, полученных этим методом, проявляются все особенности, характерные для C1s спектра углеродных нанотрубок, аттестованных методами рамановской спектроскопии и термогравиметрией.

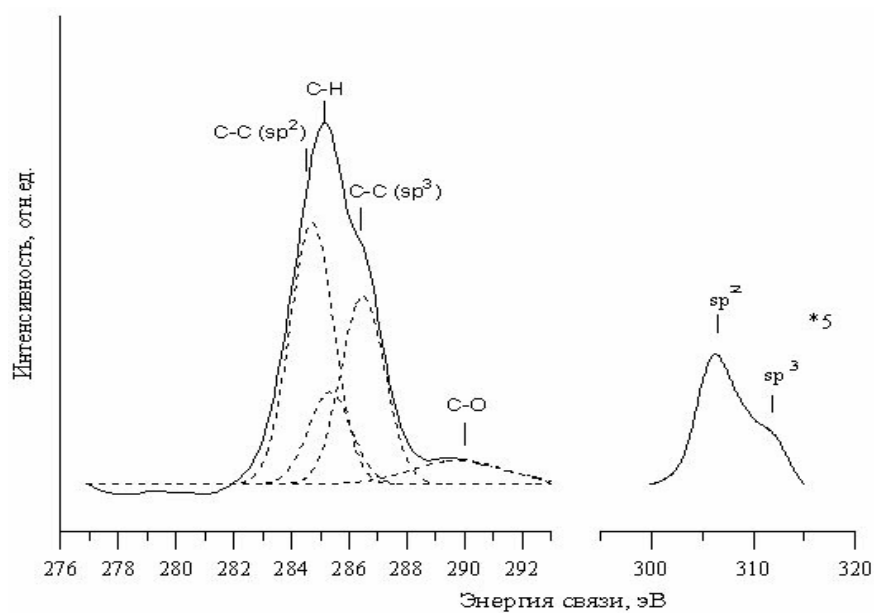


Рис.3.2.1. C1s спектр углеродных однослойных нанотрубок, полученных методом электродугового синтеза.

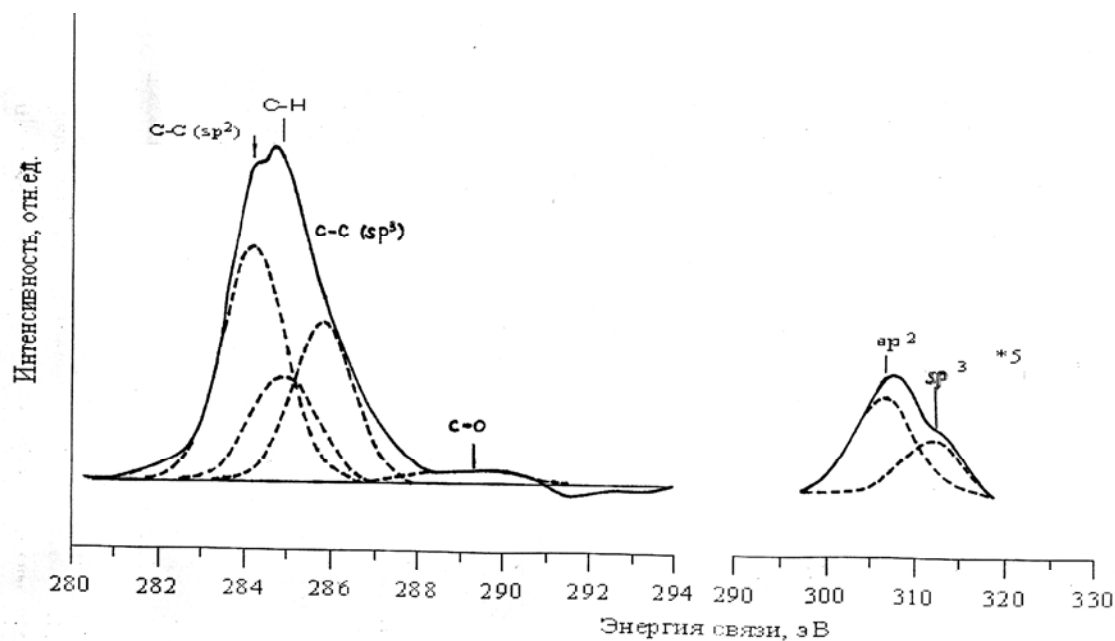


Рис.3.2.2. C1s спектр металл/углеродных нанотрубок, полученных из смеси антрацена и хлорида никеля.

3.3. Исследования металл/углеродных наноструктур, полученных из поливинилового спирта в слоистых минеральных средах.

В случае антрацена выход нанотрубок был недостаточно высок (~70%), поэтому исследования велись и в других направлениях. Таким направлением стала замена антрацена поливиниловым спиртом [13, 14]. В поливиниловом спирте уже имеются углеродные цепочки, которые могут послужить основой для процесса образования металл/углеродных нанотрубок.

Исследовались продукты термической обработки поливинилового спирта в активных минеральных средах [15]. В качестве таких сред использовались хлориды переходных 3d- металлов. Соотношение поливинилового спирта и минеральной среды (в расчете на звено ПВС) составляет 1:1-1:3.

Исследовалась серия образцов, изготовленных на основе поливинилового спирта (ПВС) и хлорида марганца (MnCl_2), синтез проходил при разных температурах.

В первом образце масса исходных продуктов составила: ПВС – 0,88г, MnCl_2 – 1,26г., температура $T=300^\circ\text{C}$. Спектр C1s (рис.3.3.1) состоит из пяти составляющих, процентное отношение которых (26,1:28,3:19,6:18,8:7,2)%. Вторая и четвертая составляющие соответствуют C-C связям с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Составляющая в низкоэнергетической части спектра указывает на наличие взаимодействия металла и углерода Mn-C (283,0 эВ), учитывая присутствие Mn в образце. Отношение Mn-C:C-H = 1,3. Отношение C-C связей относительно C-H составляет 2,4. Третья и пятая

составляющие соответствуют С-Н и С-О связям, характерным для загрязнений от углеводов и адсорбированного кислорода.

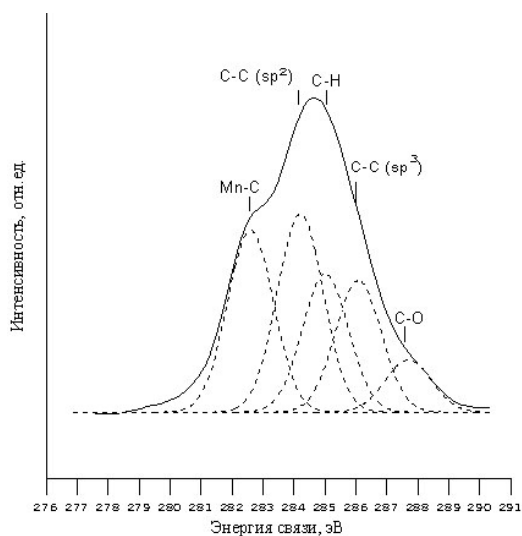


Рис.3.3.1. C1s спектр металл/углеродных наноструктур, полученных в среде хлорида марганца.

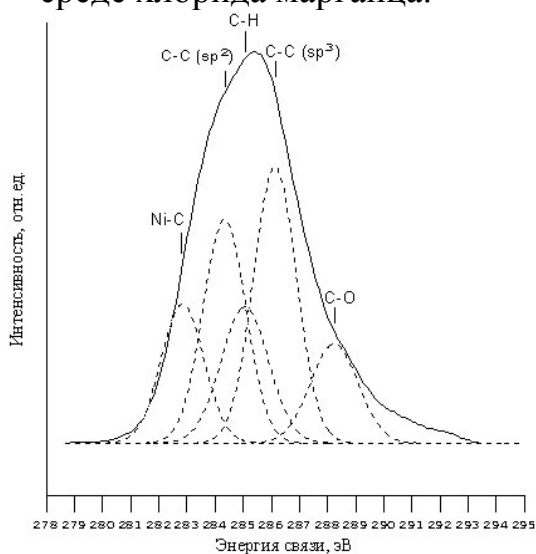


Рис.3.3.2. C1s спектр металл/углеродных наноструктур, полученных в среде хлорида никеля.

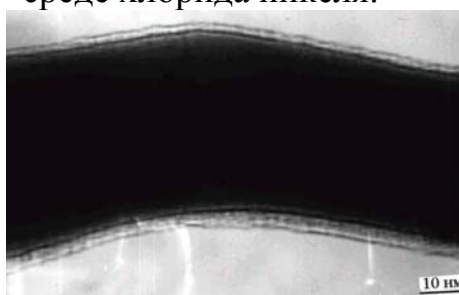


Рис.3.3.3. Микрофотография наноструктуры, полученной из поливинилового спирта в активной среде в присутствии хлоридов меди

На рис.3.3.2 представлен C1s спектр образца, синтезированного в среде хлорида никеля. Спектр также состоит из пяти составляющих, соответствующих взаимодействию Ni-C (282,5 эВ), C-C с sp^2 -гибридизацией (284,3 эВ), C-H (285,0 эВ) [16], C-C с sp^3 -гибридизацией валентных электронов (286,1 эВ) и CO₂ (288,0 эВ) [17]. Их процентное соотношение (16,0:25,9:15,4:31,0:11,7)%. Сравнивая этот спектр со спектром на рис.3.1.1 обнаруживаем увеличение составляющей, соответствующей C-C связям с sp^3 -гибридизацией. Отношение C-C связей к C-H равно 3,7, что в 1,5 раза больше, чем в случае с Mn. Первая составляющая характерна для Ni-C взаимодействий. Присутствие Me-C взаимодействий в образцах характеризует образование металлической нанопроволоки в углеродной оболочке (рис.3.3.3).

Увеличение содержания углеродных связей в присутствии ионов никеля можно объяснить на основании механизма карбонизации поливинилового спирта. Степень дегидрирования полимера зависит от энергии взаимодействия ионов металла с сопряженной системой π -связей. Поскольку связь Ni-Cl менее прочная, чем Mn-Cl, следовательно, присутствие ионов никеля в большей степени облегчает отрыв иона водорода от ароматического кольца и, таким образом, стимулирует процесс карбонизации ПВС равноценный частичному окислению углеводородов части полимера. Поэтому состав продуктов зависит от заполнения d-оболочки переходного металла, находящегося в среде.

3.4. Использование метода РЭС для контроля за процессом синтеза металл/углеродных наноструктур.

Анализ полученных результатов показал зависимость относительного содержания С-С связей и типа гибридизации валентных электронов на атомах углерода от заполнения d- оболочки металла соли. Так как Mn имеет пространственно протяженную d- волновую функцию и поэтому сильное перекрытие d-p волновых функций Mn и металлоида (C, Cl), то из-за сильной связи атомов Mn и Cl остается значительное количество углеводородов, образуются углеродные скопления вокруг атомов Mn с sp^3 конфигурацией валентных электронов, наподобие аморфного углерода. Это связано с взаимодействием атомов Mn с атомами углерода. В результате чего тормозится процесс формирования sp^2 -состояний и образуются компактные включения углерода с sp^3 гибридизацией электронов. При замене марганца никелем с d- оболочкой близкой к заполнению, с сильно локализованной d- волновой функцией в окрестности своего атома образуются более слабые связи атомов Ni с металлоидом (C, Cl). Поэтому разложение углеводородов проходит легче, чем в случае с Mn. Слабые связи Ni и углерода не позволяют образовывать множественные углеродные скопления вокруг атомов Ni, и поэтому наряду с sp^3 гибридизацией формируется sp^2 –гибридизация и образуются графитоподобные соединения. Соотношение С-С с sp^2 и sp^3 гибридизацией валентных электронов 2:1. Это соотношение совпадает с полученными данными для эталонных однослойных нанотрубок.

Для кобальта имеет место промежуточная ситуация: остается незначительная часть углеводородов, образуются С-С связи с sp^2 и sp^3 гибридизацией валентных электронов в соотношении меньшем, чем для Ni.

Квантово-химические расчеты, приведенные в работе [2], дают следующий ряд металлов по уменьшению прочности связи металл – ароматическое кольцо: Mn-Co-Ni. В этом же ряду согласно расчетам облегчается и отрыв водорода от кольца. Эти расчеты показали, что вероятность образования углеродных нанотрубок растет в ряду Mn-Co-Ni, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами рентгеноэлектронной спектроскопии. Таким образом, исходя из данных по изучению рентгеноэлектронных спектров C1s, сделаны выводы:

1. Увеличение содержания соли 3d- металлов в смеси приводит к увеличению С-С связей, ответственных за образование нанотрубок.
2. Увеличение количества металл/углеродных наноструктур напрямую зависит от степени заполнения электронной 3d-оболочки металлов. При одном и том же составе смеси наблюдается рост С-С связей в ряду Mn-Co-Ni.
3. Сравнение результатов по рентгеноэлектронной спектроскопии с квантово-химическими расчетами показало хорошее согласие.

Однако в случае антрацена выход нанотрубок был недостаточно велик (~70%), поэтому исследования велись и в других направлениях. Таким направлением стала замена антрацена поливиниловым спиртом. В поливиниловом спирте уже имеются углеводородные цепочки, которые могут послужить основой для процесса образования металл/углеродных

наноструктур. При исследовании образцов методом рентгеноэлектронной спектроскопии отмечены следующие особенности:

Закономерности образования С-С связей аналогичны для случая когда использовался антрацен.

Отличительной чертой является увеличение составляющей взаимодействия Me-C в C1s спектрах по сравнению с использованием антрацена. В этом случае образуются металлические цилиндрические кластеры в углеродной оболочке.

Таким образом, установлено, что по содержанию в рентгеноэлектронном спектре С-С и Me-C связей удастся осуществлять контроль за процессом синтеза металл/углеродных наноструктур. Увеличение содержания С-С связей с определенной sp гибридизацией валентных электронов в C1s спектре коррелирует, согласно данным электронной микроскопии, с ростом металлоуглеродных тубуленов.

1. Расширена область применения метода РЭС для исследований металл/углеродных наноматериалов. При этом были установлены:

- способ устранения эффектов зарядки поверхности и материал подложки;
- оптимальные режимы съемки спектров;
- методика идентификации C1s- спектров исследуемых образцов с использованием C1s спектров и сателлитной структуры эталонных образцов с С-С sp^2 и sp^3 гибридизацией – графит, фуллерен, и углеводороды, и

образцов с известной структурой (однослойные и многослойные нанотрубки, аморфный углерод);

- Способ калибровки рентгеноэлектронных спектров по сателлитной структуре C1s спектров;
- Возможность использования сателлитной структуры спектров C1s для определения типа sp- гибридизации валентных электронов атомов углерода металлоуглеродных кластерных наноструктур.

2. Разработанная методика идентификации C1s спектров была использована для усовершенствования технологии изготовления металл/углеродных наноструктур.

3. Обнаружена зависимость формирования металл/углеродных наноструктур от заполнения электронной 3d-оболочки атомов металла. При одном и том же составе смеси наблюдается рост C-C связей в ряду Cr-Mn-Co-Ni-Cu, что связано с уменьшением прочности связи металл – ароматическое кольцо.

4. Получена зависимость формирования структуры наноструктур от состава исходных веществ: увеличение содержания соли 3d- металла в смеси приводит к увеличению C-C связей относительно C-H и C-O связей.

5. Основываясь на результатах рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что относительное содержание C-C и Me-C взаимодействий, тип гибридизации валентных s, p электронов атомов углерода позволяет осуществлять контроль за формированием и ростом наноструктур. Увеличение содержания этих связей в спектре коррелирует,

согласно данным электронной микроскопии, с ростом металл/углеродных наноструктур.

3.5. Получение металлсодержащих наноструктур в нанореакторах полимерных матриц.

Полимерные матрицы из ПВС, ПВС–ПЭПА, ПВС–ПЭПА–АА получали смешением растворов соответствующих компонентов по методу, описанному в [18,19]. Затем образовавшиеся при подсушивании гели обрабатывались растворами хлоридов металлов (Co, Ni, Cu). Согласно ИК спектрам в образовавшихся цветных пленках обнаружено взаимодействие ионов металла, например, никеля с кислородом гидроксильных и кетонных групп, а также с азотом аминных групп. При этом, в случае использования хлорида никеля, координационное число Ni^{2+} в гелях ПВС равно 4, а в гелях ПВС–ПЭПА и ПВС–ПЭПА–АА соответствует 6. При последующем термическом воздействии (ступенчатом нагреве до 400°C) происходит изменение окраски пленки до черного цвета с формированием пористого полупродукта, который промывался и диспергировался с последующим выделением и высушиванием нанопродукта. В данном случае образование наноструктур представляет собой окислительно-восстановительный процесс, в котором предполагается восстановление металла и карбонизация органических компонентов, образующих стенки нанореактора.

Рентгеноэлектронное исследование проведено по C1s и Ni3p спектрам нанопродуктов, полученных из $NiCl_2$ и гелей ПВС, ПВС–ПЭПА, ПВС–

ПЭПА–АА [20]. Ni3p спектр имеет сложную форму из-за наличия нескольких соединений никеля и наложения мультиплетной структуры форма которой зависит от валентности металлов. Так, например, расчеты мультиплетной структуры за счет взаимодействия 3p–3d незаполненных оболочек в комплексах никеля для 3d⁸ показали, что спектр Ni3p состоит из интенсивных трех максимумов: основного максимума и еще двух на расстоянии от основного пика, 2,5 эВ и 5,0 эВ., а также мало интенсивной серии пиков на расстоянии 10 эВ [21]. Результаты рентгеноэлектронных исследований образцов приведены в таблице.

Таблица 3.5.1. Относительное содержание Ni и C в исследуемых образцах

№ п/п	Состав образца	Соотношения связей углерода C1s	Соотношения связей никеля Ni3p
1	2ПВС+1NiCl ₂	C-C(sp ²) : C-H : C-O = (50 : 40 : 10)%	Ni-O(H) : Ni-Cl = (55:45)%
2	1ПВС+1ПЭПА++1 NiCl ₂	Ni-C : C-C(sp ²) : C-C (sp ³) : C-H = (21:42:11:26)%	Ni-C : Ni(N ⁺) : Ni-Cl = (12:35:53)%
3	2ПВС+2ПЭПА++1 NiCl ₂	Ni-C : C-C (sp ²) : C-C (sp ³) : C-H = (15:28:14:43)%	Ni-C : Ni(N ⁺) : Ni-Cl = (23:50 :27)%
4	1АА+2ПВС+ +2ПЭПА+1NiCl ₂	Ni-C : C-C (sp ²) : C-C (sp ³) : C-H = (10:39:11:40)%	Ni -C : Ni(N ⁺) = (33:67)%

Рентгеноэлектронные исследования C1s спектра нанопродукта, полученного из смеси 2ПВС–NiCl₂, показали присутствие C–C связи с sp² гибридизацией валентных электронов, т.е. подобно графиту, о чем свидетельствует сателлитная структура при энергии 306 эВ, а также присутствие углеводородов и связи углерода с кислородом C-O. C-C связь с

sp^3 гибридизацией для этой смеси выявляется слабо. Спектр $O1s$ свидетельствует о присутствии адсорбированного и связанного кислорода. Все эти компоненты находятся в процентном соотношении 50:40:10 (таблица 3.5.1, п.1; рис.3.5.1а). Анализ по химическим сдвигам спектра $Ni3p$ указывает на присутствие связи никеля $Ni-O$ или $Ni-O(H)$, а также $Ni-Cl$ или $(H)O-Ni-Cl$ приблизительно в одинаковом процентном соотношении. Восстановленные атомы Ni в анализируемом слое отсутствуют. Однако в соответствии с данными рентгенографического анализа, электронной дифракции (ЭД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) имеются трубчатые многослойные наноструктуры, образующие плотные пучки («сростки») [22]. На это же указывает присутствие в спектрах углерода $C-C$ связи с sp^2 гибридизацией валентных электронов углерода. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии показывают, что образующиеся углеродные пленки сворачиваются, образуя «свитки». При этом возможно, боковые поверхности таких наноструктур достаточно активны, чтобы сформировались сростки. Момент сворачивания нанопленки, а также результат процесса – сростки из тубуленов, отражены на рис.3.5.2.

В спектре $C1s$ нанопродукта (таблица 3.5.1, п.2), полученного из смеси, содержащей ПВС, ПЭПА и $NiCl_2$ в соотношении 1:1:1, присутствуют следующие составляющие: взаимодействия $Ni-C$; связи $C-C$ с sp^2 гибридизацией валентных электронов углерода; связи $C-C$ с sp^3 гибридизацией валентных электронов углерода, а также $C-H$ связи. Перечисленные составляющие находятся в следующем процентном

соотношении: Ni-C : C-C (sp^2) : C-C (sp^3) : C-H = 21:42:11:26. Пик в спектре O1s по контрастности настолько мал, что содержание связанного кислорода с углеродом принимается равным нулю.

Анализ спектра Ni3p показал присутствие в нанопродукте Ni-C (12%), Ni(N⁺) (53%) и Ni-Cl (35%). Сопоставление результатов ИК спектров и рентгеноэлектронных спектров N1s указывает на наличие в нанопродукте группировок =N⁺=, имеющих электроотрицательность 3,3 [23], чем объясняется соответствующий химический сдвиг в Ni3p спектре. Образование группировок = N⁺ = отмечено при исследовании ИК спектров полученных цветных пленок (ксерогелей), о чем свидетельствуют полосы в областях 2280–2130 см⁻¹ и 1710–1570 см⁻¹ [24]. При этом по спектрам обнаружены полосы, приписываемые связям C=N и N=N. Из анализа спектров можно сделать заключение о формировании цепочек сопряжения, что указывает на возможность образования термостабильного координационного полимера с участием атомов никеля. При этом координационное число никеля по аналогии с неорганическими аналогами может принимать значение 6.

Присутствие связей с C–C sp^2 и C–C sp^3 гибридизацией валентных электронов углерода в соотношении 2:1 свидетельствует о наличии нанотрубок, но так как связей C–C с sp^2 гибридизацией больше, то можно предположить, что имеют место графитовые включения, которые возникают из-за образования кристаллической фазы полимера–прекурсора. Это подтверждают также микроскопические исследования. Можно

предположить, что присутствие в смеси ПЭПА ведет к восстановлению никеля, частично ориентированного на углерод, и к увеличению вероятности разрывов нанопленок на границах фаз с формированием более мелких однослойных наноструктур небольшого диаметра. Это можно проиллюстрировать данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.5.3). На микрофотографии просматриваются нанотрубки диаметром около 10 нм и длиной примерно 200 нм на фоне аморфных тонких «измятых» нанопленок и мелких частиц графита с металлсодержащими нанокристаллами.

С увеличением содержания полимерной фазы и уменьшением содержания NiCl_2 (таблица 3.5.1, п.3) в спектре C1s нанопродукта, полученного из смеси 2ПВС–2ПЭПА– NiCl_2 соотношение составляющих изменилось следующим образом: $\text{Ni-C} : \text{C-C (sp}^2\text{)} : \text{C-C (sp}^3\text{)} : \text{C-H} = 15:28:14:43$.

Анализ спектра Ni3p показал присутствие в образце Ni (Ni-C) и наличие взаимодействий $\text{Ni(N}^+\text{)}$ в соотношении $\text{Ni-C:Ni(N}^+\text{): Ni-Cl} = 23:50 :27$, что свидетельствует о координации никеля с положительно заряженным азотом. При этом количество взаимодействующего азота значительно превалирует над возможно имеющимся в нанопродукте кислородом. Снижение содержания ионов никеля в первоначальной композиции изменило характер координационного взаимодействия, что увеличило восстановление никеля и вызвало увеличение содержания термостойкой полимерной фазы. Соотношение сателлитов, отражающих sp^2 и sp^3 гибридизации, уменьшилось.

Поэтому можно утверждать, что содержание мелких однослойных нанотрубок возросло. Тем более что, судя по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ЭД), отмечены графитовые включения и обилие мелких трубчатых наноструктур. Этот факт может быть объяснен образованием более устойчивой кристаллической полимерной фазы при росте содержания ПЭПА.

При формировании наноструктур в нанореакторах геля ПВС-ПЭПА-АА (таблица 3.5.1, п.4) соотношение сателлитов увеличилось, по-видимому, за счет изменения механизма координации никеля с азотом и кислородом, находящихся в стенках нанореакторов. Поэтому доля углеводородной части термостойкой полимерной фазы увеличилось и несколько снизилось содержание восстановленного никеля насыщенного углеродом, т.к. происходит увеличение напряжений при термическом воздействии и каталитическом процессе в образующихся нанопленках с последующими их разрывами и сворачиванием кусков аморфных участков пленок под действием ионов или атомов никеля. Вариант сворачивания нанопленки приведен на микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.5.4).

В спектре C1s обнаружены следующие составляющие: $\text{Ni(C):C-C(sp}^2\text{):C-C(sp}^3\text{):C-H} = 10:39:11:40$. По отношению составляющих C-C(sp²) и C-C(sp³) можно судить о форме и размерах, полученных наноструктур. Данные ПЭМ и ЭД подтверждают наличие в образце графитовых пленок и увеличение диаметра наноструктур, что коррелирует с данными РЭС (уменьшился вклад

составляющей с sp^3 гибридизацией). Кроме того, наблюдаются отдельные «сростки» наноструктур, что объясняет увеличение сателлита, приписываемого sp^2 гибридизации. Анализ спектра Ni3р показал присутствие восстановленного никеля (Ni-Си взаимодействий $Ni(N^+)$ в соотношении 33:67.

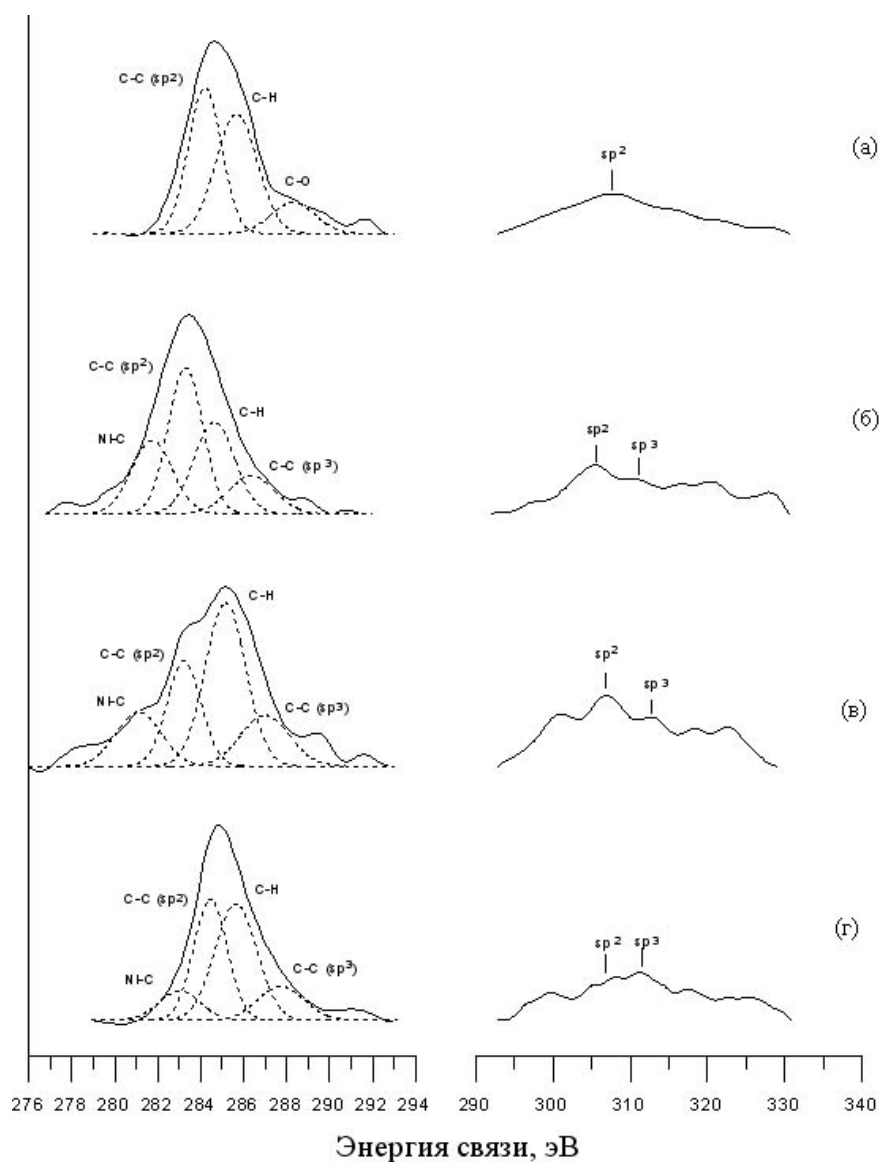


Рис.3.5.1. Рентгеноэлектронные C1s спектры образцов, изготовленных из следующих смесей: а) 2ПВС+1NiCl₂; б) 1ПВС+1ПЭПА+1NiCl₂; в) 2ПВС+2ПЭПА+1NiCl₂; г) 1АА+2ПВС+2ПЭПА+1NiCl₂;



Рис.3.5.2. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ и отражающая момент сворачивания нанопленки и образовавшиеся сродки

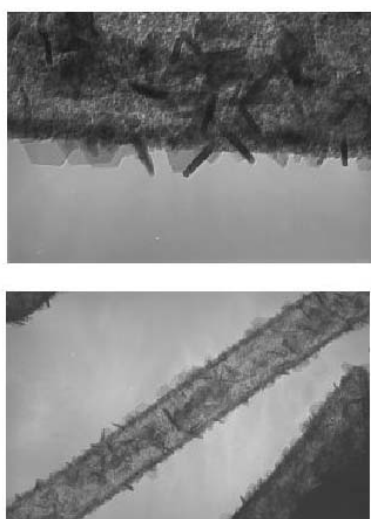


Рис.3.5.3. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ и отражающие формирование мелких нанотрубок и нанокристаллов никеля на нанопленках и нанолентах;

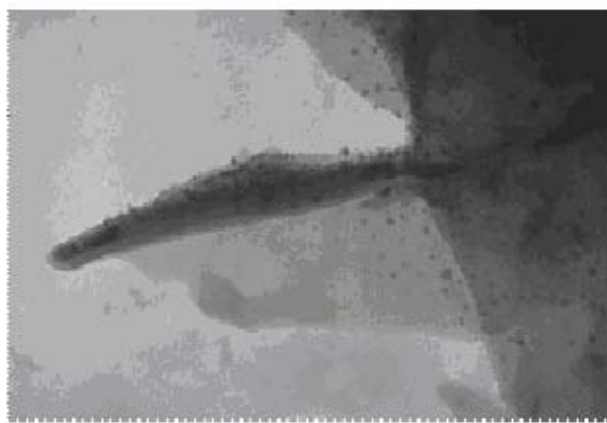


Рис.3.5.4. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ и отражающая момент сворачивания нанопленки с мелкими образованиями графена и нанокристаллов никеля.

На основе результатов рентгеноэлектронных исследований и данных ПЭМ, ЭД, ИКС можно предположить следующую модель формирования углеродных никельсодержащих наноструктур:

Образование углеродных нанотрубок или тубуленов, содержащих нанокластеры никеля, в ряде случаев нанокристаллы никеля, происходит в ходе окислительно-восстановительного процесса, в котором окислителем выступают соединения никеля, а восстановителями являются углеводородные или аминные группы.

В ходе процесса из сферы взаимодействий удаляется хлор и кислород, происходит карбонизация с формированием соответствующих наноструктур. При этом сначала образуются аморфные нанопленки, которые сворачиваются в цилиндрические наноструктуры определенного диаметра. В случае использования нанореакторов в геле ПВС образуются многослойные тубулены, склонные к формированию «сростков», что обуславливает наличие С–С связей с sp^2 гибридизацией.

Образование гелей сложного состава, включающих полиэтиленполиамин или полиэтиленполиамин и ацетилацетон, приводит к ускорению процессов восстановления металлов и частичного окисления углеводородной части органической фазы. Образование кристаллических фаз в углеродной нанопленке сопровождается ростом внутренних напряжений и разрывами нанопленки с выделением ее аморфной части. Куски аморфных частей пленки сворачиваются в “свитки” или образуют оболочки у нанокристаллов никеля.

По полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. В отличие от гелей ПВС в сложных гелях, содержащих ПЭПА происходит увеличение в ходе процесса восстановленного никеля, скоординированного на $C=C$ связи.
2. С увеличением содержания никеля в нанореакторе наблюдается образование нанотрубок.
3. Добавление АА к ПВС и ПЭПА увеличивает содержание графитовых включений, но не уменьшает содержание координационного полимера.

3.6. Развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения спинового состояния в магнитных материалах.

Рентгеноэлектронные спектры дают информацию о локальных характеристиках строения вещества, в отличие от традиционных методов, которые дают информацию, интегрированную по исследуемому образцу.

Известно, что параметры рентгеноэлектронных $3s$ спектров переходных металлов коррелируют с магнитным моментом атомов металла. Интерпретация $3s$ -спектров переходных металлов в рамках одноэлектронной теории, описывает $3s-1$ -мультиплет в $3d$ -металлах как две хорошо разделенные энергетически группы компонентов, соответствующих высокоспиновым и низкоспиновым состояниям. Одноэлектронная теория дает простые соотношения для расщепления этих двух групп уровней и для их относительных интенсивностей. Последняя характеристика в

одноэлектронном подходе связана с полным спином 3d-подоболочки, и, следовательно, с магнитным моментом на атоме переходного металла.

Определение основных параметров рентгеноэлектронных спектров эталонных 3d - переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), связанных с атомным магнитным моментом.

Исследовались 3s спектры эталонных образцов Fe, Mn, Co, Ni (рис.3.6.1).

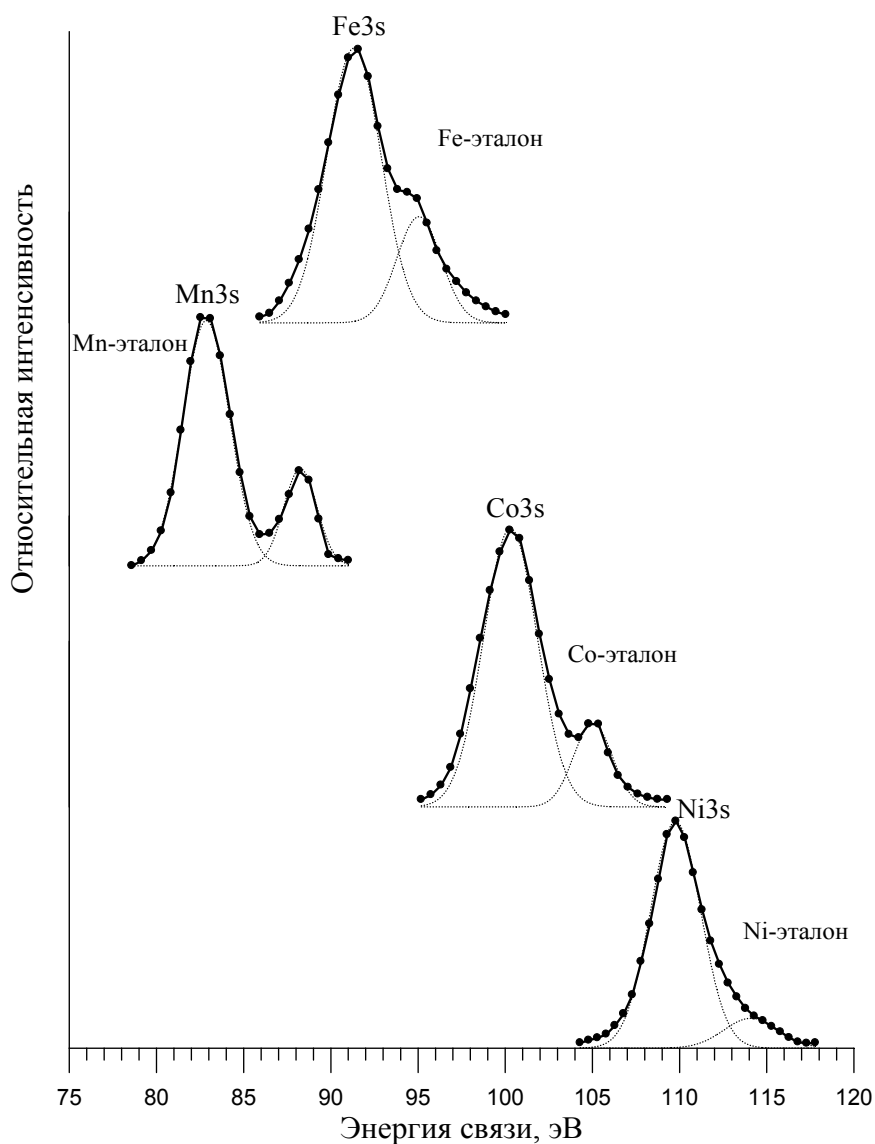


Рис. 3.6.1. Рентгеноэлектронные 3s-спектры эталонов Mn, Fe, Co, Ni

Из них определены основные параметры, связанные с атомным магнитным моментом и локализацией d-электронной плотности. Для 3s-спектров эталонных металлов характерно наличие двух максимумов, что отражает в них мультиплетное расщепление. На основе модели, предложенной Ван Влеком, из параметров спектров определены значения атомных магнитных моментов с использованием приближения:

$$I_2/I_1 = S/(S+1), \quad 3.6.1$$

где S- спиновое квантовое число. Расстояние между пиками определяет энергию обменного взаимодействия:

$$\Delta = (2S+1)I_{SD}, \quad 3.6.2$$

где I_{SD} - внутриатомный обменный интеграл между 3s и 3d-электронам, зависящий от перекрытия 3d- и 3s- оболочек.

Магнитный момент атомов определяется из выражения:

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{(S+1)S}, \quad 3.6.3$$

где μ_B – магнетон Бора, S- спиновый момент неспаренных 3d-электронов.

На основе полученных данных (табл.6) была отработана методика разложения спектров на составляющие с использованием программы, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываются энергетическое положение, ширина на полувысоте составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков

составляет 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли [25]. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

Таблица 3.6.1. Отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления (I_2/I_1), энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах чистых металлов Fe, Co, Mn и Ni (Δ), значения атомного магнитного момента компонентов сплава (μ , рассчитанные автором, в скобках указаны литературные данные); ШПВ- ширина на полувысоте рентгеноэлектронного спектра

	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Fe} , μ_B	μ_{Mn} , μ_B	μ_{Co} , μ_B	μ_{Ni} , μ_B	ШПВ
Fe3s	0.4	3.9	2.1 (2.2)				3.8
Mn3s	0.45	5.4		2.4 (2.4)			2.9
Co3s	0.29	4.6			1.7 (1.6)		4.1
Ni3s	0.15	4.3				0.5	3.4

Определение корреляции параметров мультиплетного расщепления 3s- спектров d- металлов со спиновым магнитным моментом атомов металла в бинарных системах.

С использованием многочисленных наших экспериментальных и литературных данных [26, 27] по мультиплетному расщеплению в 3s- спектрах было проведено систематическое исследование по выявлению корреляции отношения интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления 3s- спектра со спиновым магнитным моментом атомов металла. Для многочисленных бинарных систем М-М (М-металл) и М-Х (Х-металлоид) показано, что существует зависимость, близкая линейной: $I_2/I_1=0,9*S/(S+1)$ (рис.3.6.2).

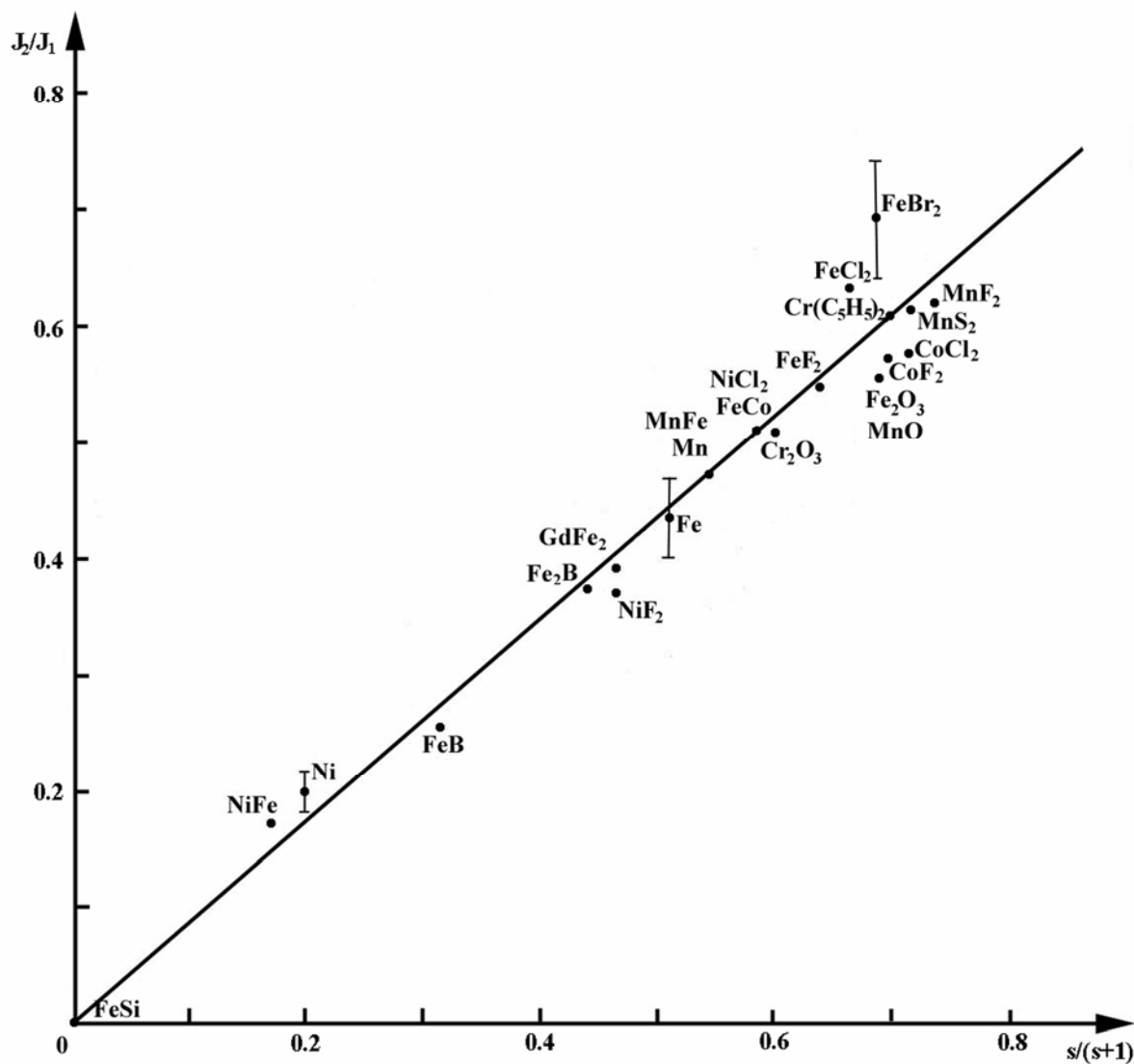


Рис.3.6.2. Зависимость отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления от отношения, характеризующего спиновый момент.

Максимальная погрешность определения $I_2/I_1 \approx 15\%$. Для большинства систем модель правильно предсказывает тенденцию изменения спинового состояния. Исключение составляют системы, где имеют место сильные

релаксационные эффекты и конфигурационные взаимодействия, которые усложняют простую модель связи отношения интенсивности максимумов в спектре со спиновым моментом. Вероятность таких эффектов очень высока в системах с ковалентной составляющей химической связи (см., например, FeBr_2 , CoCl_2 , FeCl_2). Используя модельные представления [25], из анализа параметров спектров для металлических систем можно сделать вывод о тенденции в изменениях локализации d-электронной плотности и атомных магнитных моментов.

Для развития методики идентификации и интерпретации M3s - спектров (М - металл) проведено исследование электронной структуры бинарного сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Этот сплав выбран в качестве модельного, он является ферромагнетиком с высоким магнитным моментом атомов железа ($\mu_{\text{Fe}}=3\mu_{\text{B}}$) и магнитным моментом атомов кобальта $1,6\mu_{\text{B}}$. Для интерпретации спектров, полученных с двойного сплава, использовались эталонные образцы чистых металлов Fe, Co (рис.3.6.3). В Fe3s - спектре отношение интенсивностей мультиплетного расщепления I_2/I_1 увеличивается при переходе к сплаву $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (от 0.38 для чистого Fe до 0.5 для $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$). Кроме того, уменьшение расстояния между максимумами (Δ) в Fe3s (от 3.9 для чистого Fe до 2.9 эВ для $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$) указывает на уменьшение обменного интеграла между 3d- и 3s-электронами на атоме железа, что связано с большей локализацией d-электронной плотности на атомах железа в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Поэтому в $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ наблюдается увеличение атомного магнитного момента Fe ($3\mu_{\text{B}}$) по

сравнению с чистым железом ($2,2 \mu_B$). В $Co3s$ - спектре сплава $Fe_{50}Co_{50}$ параметры мультиплетного расщепления в пределах ошибки идентичны чистому Co . Следовательно, локализация d -электронной плотности атомов Co и атомный магнитный момент кобальта в $Fe_{50}Co_{50}$ остаются такими же, как и для чистого Co ($1,6\mu_B$), что хорошо согласуется с литературными данными [28].

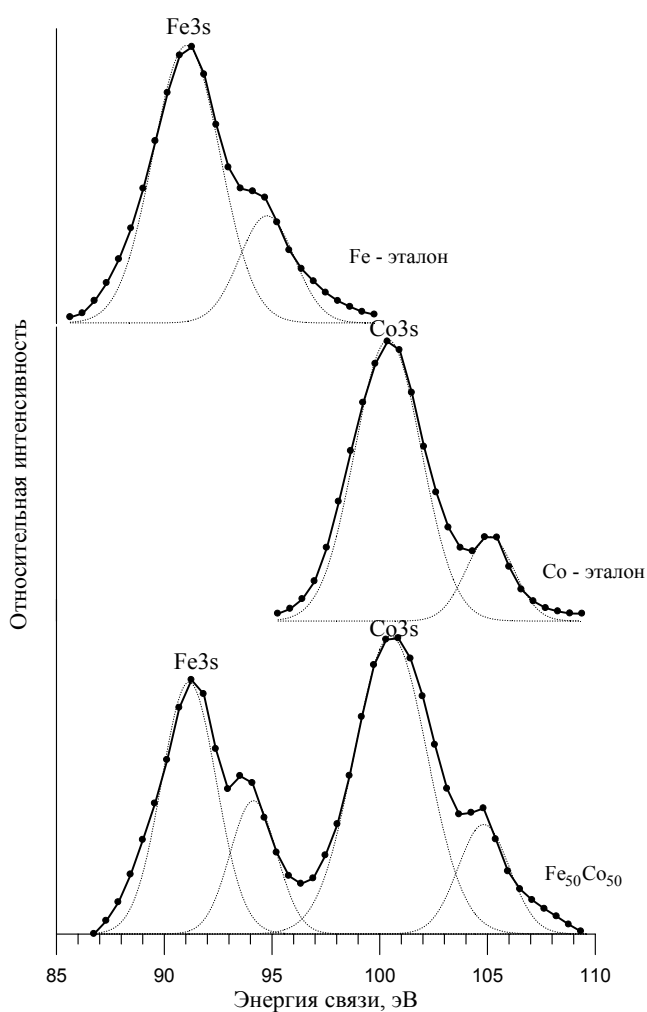


Рис. 3.6.3. Рентгеноэлектронные Fe 3s и Co3s-спектры чистых 1- Fe, 2- Co и 3-сплава $Fe_{50}Co_{50}$

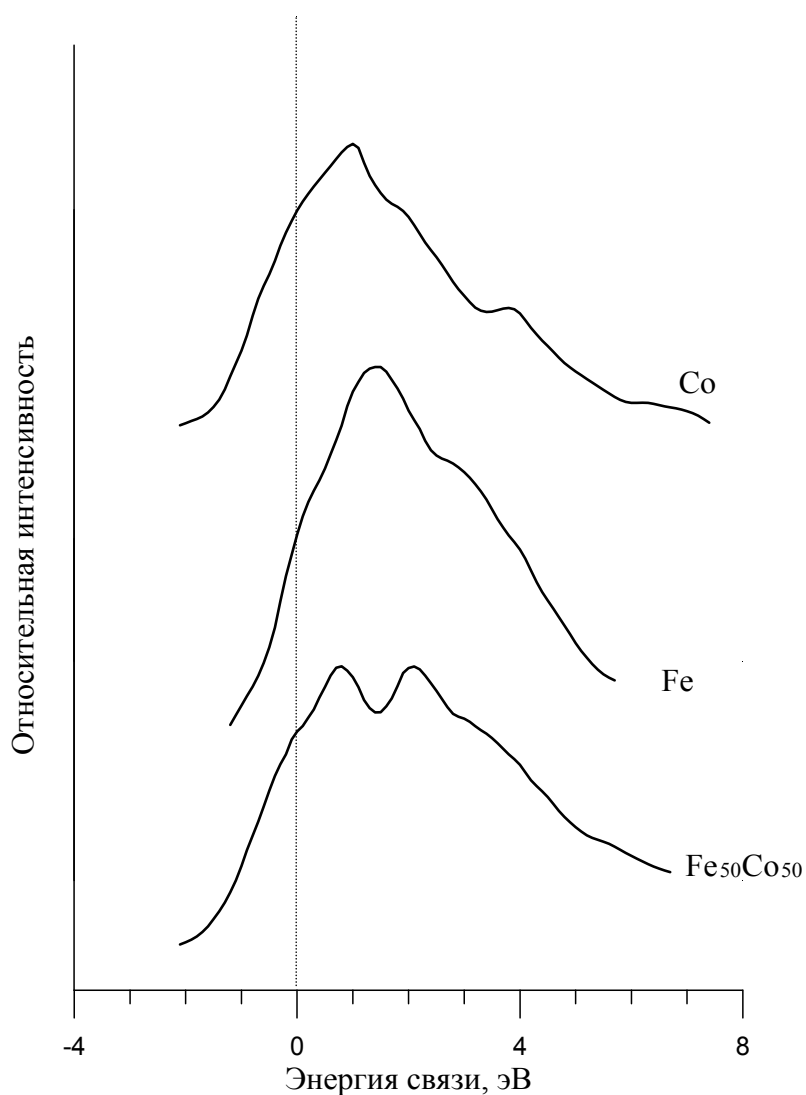


Рис 3.6.4. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос: 1-Co, 2-Fe, 3-Fe₅₀Co₅₀.

Рис.3.6.4 представляет спектры валентных полос сплава Fe₅₀Co₅₀ и чистых Fe, Co. В системе Fe₅₀Co₅₀ в форме валентной полосы проявляется структура валентных полос чистых Fe и Co, что свидетельствует о локализации их 3d- электронов в окрестности своих атомов [29] и подтверждает данные, полученные на основании анализа 3s спектров металлов в сплаве. Таким образом, в Fe₅₀Co₅₀ атомы Fe и Co имеют сильно локализованные электронные плотности d- состояний, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия между соседними атомами.

В работе показано, что при температурах выше 730°C в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ спектры $\text{Fe}3s$, $\text{Co}3s$ и валентной полосы изменяются и отражают изменение атомных магнитных моментов. Они становятся близки к чистым металлам, что связано с образованием отдельных микрообластей со связями Fe-Fe и Co-Co, т.е. происходит расслоение. Это подтверждается данными, полученными методом электронной микродифракции [30]. Дальнейший нагрев до температуры $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ (переход в парамагнитное состояние) приводит к тому, что мультиплетное расщепление в спектрах $\text{Fe}3s$ и $\text{Co}3s$ сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ становится близким тому, каким оно было в $3s$ -спектрах сплава при комнатной температуре. Форма спектра валентной полосы сплава при $T \sim 1200^{\circ}\text{C}$ тоже схожа с валентной полосой при комнатной температуре. То есть, расслоение исчезает и появляется тенденция к упорядочению структуры. Следовательно, метод РЭС дает информацию об изменениях в структуре материалов.

Таким образом, предложена модель, описывающая связь параметров рентгеноэлектронных спектров со спиновым состоянием или атомным магнитным моментом:

- 1) относительная интенсивность максимумов мультиплетов $3s$ -спектров коррелирует с величиной магнитного момента атомов в системах $3d$ -металлов (рис.3.5.4);
- 2) расстояние между максимумами мультиплетов даёт информацию об обменном взаимодействии $3s$ - $3d$ оболочек, их перекрытии, что определяет расстояние между атомами и средний атомный объем;

- 3) форма валентных полос, которая представляет собой энергетическое распределение плотности d-состояний, определяет их локализацию и дает информацию о ближнем окружении атомов;
- 4) наличие изменений в форме 3s спектров и валентных полос дает информацию об изменениях в структуре сплавов.

3.7. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения магнитного момента 3d металлов в металлоуглеродных наноструктурах.

Одной из основных характеристик магнитных материалов является величина атомного магнитного момента. Известные методы определения этой величины дают усредненное значение. Для материалов с однородной кристаллической структурой такие исследования являются информативными, но существуют структурно-неоднородные объекты, в которых атомы металла имеют различное ближнее окружение, химическую связь и могут отличаться величиной атомного магнитного момента. В этом случае значение усредненного магнитного момента дает лишь косвенную информацию.

Тем самым становится очевидной необходимость проведения детального исследования взаимосвязи электронной структуры и изменяющихся магнитных характеристик материалов на основе 3d-переходных металлов при изменении температуры и состава с применением современных спектроскопических методов исследования структуры.

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц являются объектом интенсивных исследований. Среди них особое место занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Целью работы было рентгеноэлектронное изучение спинового состояния наноструктур на основе Ni, Co, Cu.

Способом получения изученных наноструктур являлось дробление и смешение ультрадисперсных металлосодержащих частиц (оксидов d-металлов) с активной полимерной средой (поливиниловым спиртом). Во всех случаях образовывались водные растворы с поливиниловым спиртом (ПВС). После высушивания формировались пленки. Эти пленки нагревались в температурном интервале 300-400°C в течении двух часов.

Основной подход в синтезах углеродных и углеродполимерных металлосодержащих наноструктур базируется на проведении реакций координации и окислительно-восстановительных процессов в нанореакторах полимерных матриц, что позволяет значительно упростить синтез, исключая особые условия, связанные с созданием определенной атмосферы, применением соответствующих катализаторов и реактивов. В качестве способа контроля и тестирования нанопродуктов используется рентгеноэлектронная спектроскопия.

Для синтеза углеродных металлсодержащих наноструктур использовались ультрадисперсные порошки оксидов переходных металлов. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии было показано, что при взаимодействии поливинилового спирта с порошками оксидов металлов возможно восстановление металла. Наличие восстановленного металла приводит к образованию углеродных металлсодержащих наноструктур [20].

Были получены рентгеноэлектронные спектры эталонных образцов чистых металлов Fe, Co, Ni а также наноструктур на основе Ni, Co, Cu (рис. 3.7.1-3.7.3) [31].

Спектр O1s во всех изученных образцах малоинтенсивен и характерен для адсорбированного кислорода. Спектры Ni2p, Co2p, Cu2p не содержат оксидной фазы. Во всех исследуемых образцах наноструктур в спектре C1s присутствует составляющая Me-C, что свидетельствует об образовании металлоуглеродных наноструктур [20].

Изучение особенностей структуры Me3s спектров, исследуемых образцов показали изменение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления и расстояния между ними по сравнению с 3s спектрами чистых металлов.

Используя формулы 1-3 и кривую зависимости отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления от величины отношения, характеризующего атомный магнитный момент различных систем 3d металлов (Рис. 3.5.4), нами был рассчитан атомный магнитный момент наноструктур с Co, Ni и Cu. Сравнение с массивным образцом

показало увеличение атомного магнитного момента при переходе к наноструктурам с $0,5\mu_B$ до $1,8\mu_B$ (в образце с Ni), расстояние между максимумами мультиплета уменьшается по сравнению с чистым никелем с 4,3 до 3,0 эВ.

Полученные результаты указывают на увеличение атомного магнитного момента на $1,3 \mu_B$ в наноструктурах с Ni по сравнению с массивным образцом Ni. Уменьшение расстояния между мультиплетами на 1,3 эВ., по сравнению с массивным образцом никеля, указывает на резкое ослабление 3s-3d взаимодействие на атомах Ni, т.к. увеличивается число неспаренных электронов за счет ухода части d электронов Ni в связь с p электронами атомов углерода и образование прочной гибридизированной химической связи в полученных наноструктурах.

При переходе к наноструктурам кобальта ситуация изменяется: хотя атомный магнитный момент возрастает на $0,7\mu_B$ по сравнению с массивным образцом, расстояние между мультиплетами, в отличие от никелевых наноструктур, возрастает на 0,8 эВ. В [32] такой же эффект наблюдался у атома кобальта при гибридации d электронов атомов Co с d электронами атомов Mn. В данном случае полученный результат можно объяснить перекрытием d волновых функций электронов Co с p волновыми функциями электронов атомов углерода и, следовательно, образованием прочной химической связи между этими атомами. Различие в поведении обменного взаимодействия 3s-3d оболочек связано с расстояниями между атомами и

средним атомным объемом в наноформах Co и Ni, т.е. с образованием различных наноформ.

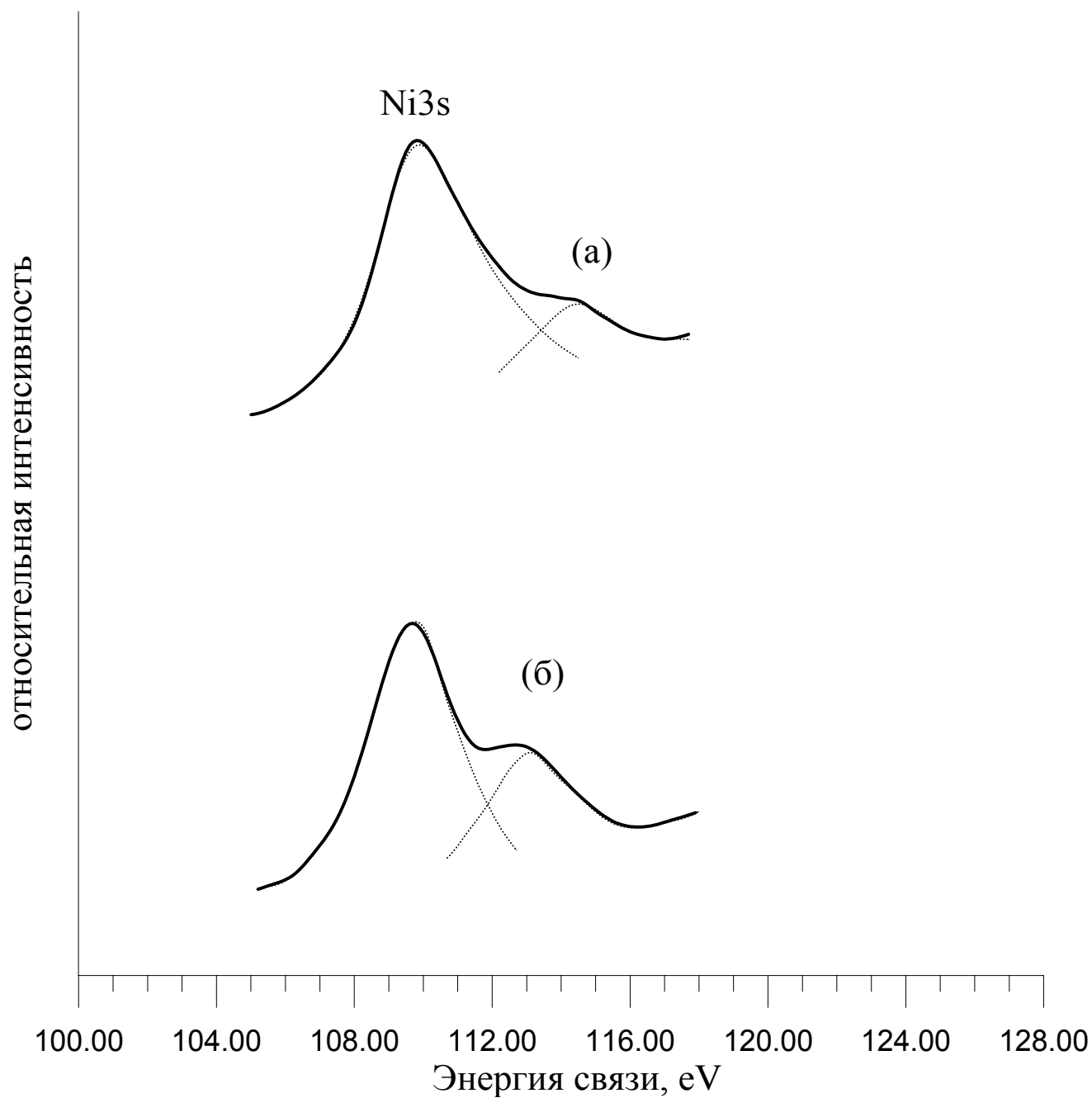


Рис. 3.7.1. Рентгеноэлектронные 3s-спектры Ni, в кристаллическом (а) и нано (б) состояниях

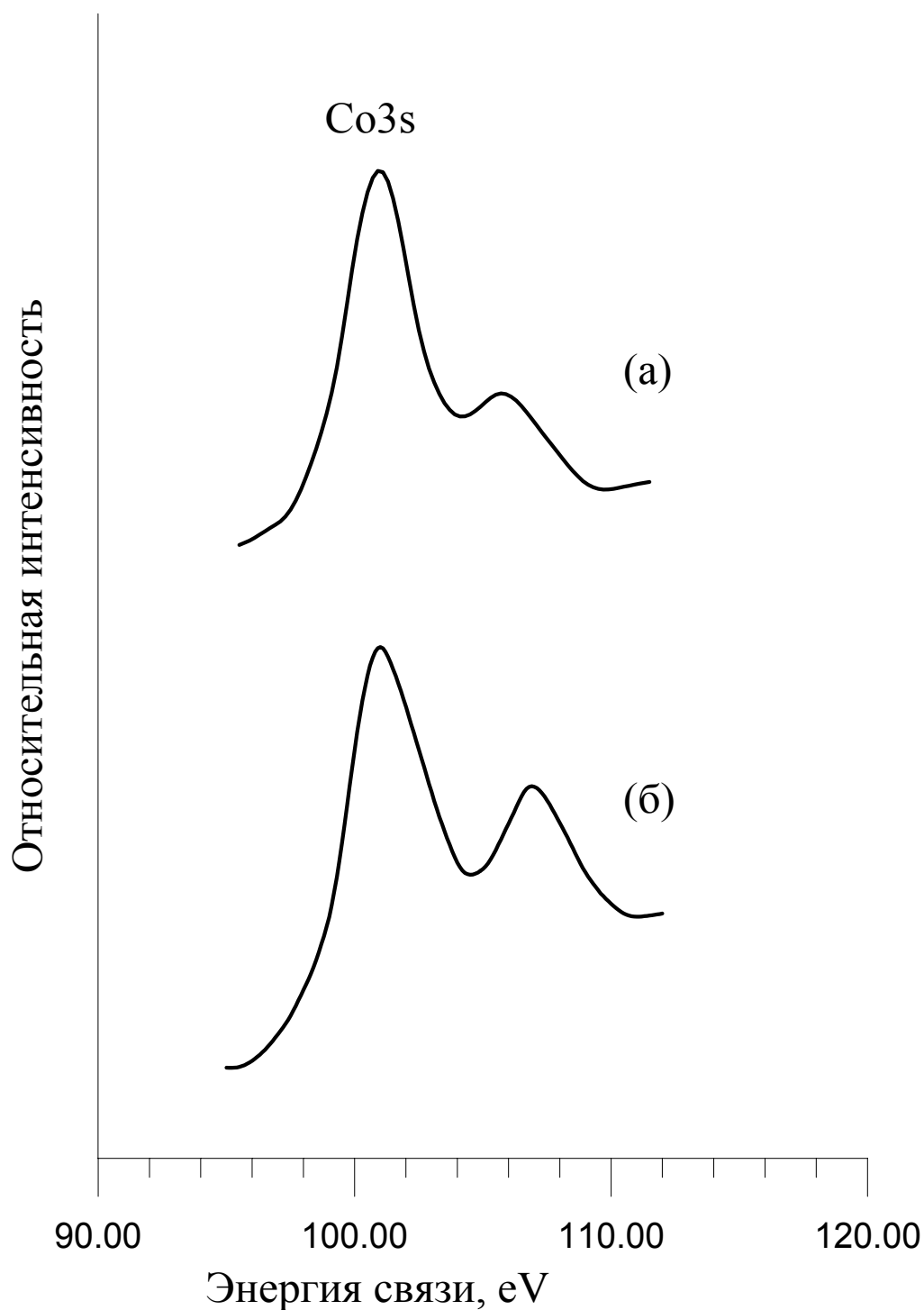


Рис. 3.7.2. Рентгеноэлектронные 3s-спектры Co в кристаллическом (а) и нано (б) состояниях

О прочной химической связи d электронов атомов меди и p электронов атомов углерода свидетельствует появление атомного магнитного момента в наноструктурах с Cu. Появление атомного магнитного момента на атомах Cu

обусловлено тем, что часть электронов атомов меди участвует в гибридной связи с р-электронами атомов углерода, что приводит к появлению нескомпенсированных d-электронов на атомах Cu. Аналогичная ситуация наблюдается в жидкой меди [33].

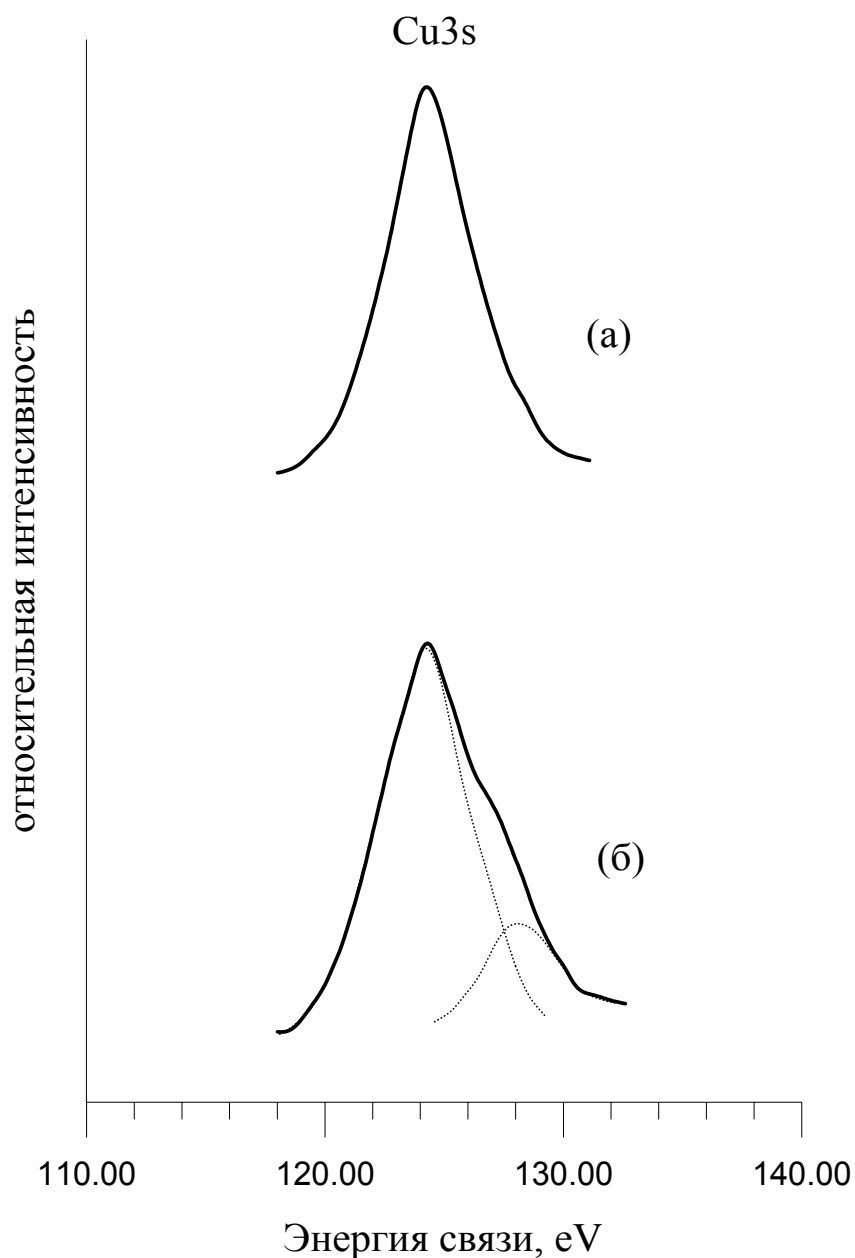


Рис. 3.7.3. Рентгеноэлектронные 3s-спектры Cu в кристаллическом (а) и нано (б) состояниях.

В таблице 3.7.1 приведены параметры мультиплетного расщепления 3s спектров Ni, Co для массивных образцов и Ni, Co, Cu наноструктур, полученных методом низкотемпературного синтеза.

Таблица 3.7.1. Параметры мультиплетного расщепления 3s спектров в эталонах и наноструктурах.

I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ - энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах чистых металлов Co, Ni и наноструктур Ni, Co, Cu;

образец	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Co}	μ_{Ni}	μ_{Cu}
Ni3s _{массив}	0.15	4.3		0.5	
Ni3s _{нанострук.}	0.32	3		1.8	
Co3s _{массив}	0.29	4.6	1.6		
Co3s _{нанострук}	0.48	5,4	2.3		
Cu3s _{нанострук}	0.24	3,5			1.5

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

1. Атомный магнитный момент на 3d металле в наноструктурах увеличивается по сравнению с атомным магнитным моментом в массивных образцах этих металлов.

2. Образующиеся, в результате взаимодействия окислов переходных металлов с поливиниловым спиртом наноструктуры неоднотипны. Эти отличия связаны с участием в их образовании переходных металлов с различной степенью заполнения d оболочки.

В работе показано изменение спинового магнитного момента атомов переходных 3d металлов в металлосодержащих наноструктурах по сравнению с атомным магнитным моментом этих металлов в массивных образцах. Атомный магнитный момента в наноструктурах увеличивается на атомах Ni и Co. Появление в спектре Cu3s мультиплетного расщепления свидетельствует о появлении нескомпенсированных d электронов на атомах Cu и, следовательно, о появлении магнитного момента на атоме Cu.

3.8. Зависимость величины атомного магнитного момента d металлов от химического строения наноформ.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучена зависимость спинового состояния 3d металла в наноформах от их химического строения. Для изучения химического строения наноформ использована разработанная нами модель, связывающая параметры рентгеноэлектронных 3s спектров переходных металлов с числом нескомпенсированных 3d электронов в атомах металла. Показано, что химическое строение наноструктур определяется методами их получения и формой нанореактора. Изменяя строение наноформ можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Основным вопросом создания эффективных наноматериалов массового применения и реализуемости нанотехнологических идей является изучение принципов самоорганизации вещества, создание наноматериалов от молекул к надмолекулярным структурам. Управляя размерами, формой наноструктур

можно в определенных рамках придавать объекту совершенно новые часто рекордные свойства. Для разработки подходов к получению наноструктур, необходимы экспериментальные исследования закономерностей формирования наночастиц в нанореакторах.

Целью работы было рентгеноэлектронное изучение зависимости спинового состояния 3d металла в наноформах от химического строения, связанного с методами их получения, и структуры нанореактора. Исследовано химическое строение наноформ, полученных тремя методами:

1) методом низкотемпературного синтеза (в нанореакторе поливинилового спирта (ПВС)) с использованием в качестве модификаторов ультрадисперсных порошков Fe, Co, Ni, Cu). Получены многослойные нанотрубки.

2) пиролизом (700°C) инжескированных растворов ферроцена и ацетилацетоната никеля в бензольно-этанольной смеси. От примесей аморфного углерода многослойные углеродные нанотрубки очищали отжигом на воздухе при температуре 330C в течение 2 часов.

3) гальванически осажденные в нанопористый кремний нанокластеры переходных металлов.

Аттестация образцов проводилась методом ПЭМ.

В работе изучена зависимость величины атомного магнитного момента 3d металлов от размера и формы наноструктур:

1) изучены многослойные металлуглеродные нанотрубки, полученные низкотемпературным синтезом и пиролизом,

2) изучены многослойные металлуглеродные нанотрубки, полученные в нанореакторах различного состава и структуры

3) изучены металлкремнистые нанокомпозиты, полученные гальваническим осаждением d –металла (Ni) в нанопоры кремния.

Исследовано изменение структуры металлуглеродных наноформ, полученных различными методами синтеза. На рис. 34a,b приведены Me3s спектры, а в таблице 3.8.1 параметры Me3s спектров, полученных с исследуемых образцов, многослойных металлоуглеродных нанотрубок, полученных низкотемпературным синтезом и пиролизом. В случае пиролиза и низкотемпературного синтеза образуются многослойные нанотрубки, выросшие на частицах d металла [34,35]. Показано, что нанотрубки, полученные пиролизом имеют значительно меньший диаметр (2-6 нм) по сравнению с многослойными нанотрубками, полученными низкотемпературным синтезом (17нм). В таблице 3.8.1 приведены параметры мультиплетного расщепления и атомные магнитные моменты никеля в наноструктурах, полученных этими способами. С уменьшением размера наноструктур, полученных пиролизом отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления (I_2/I_1) увеличивается, т.е. магнитный момент атома никеля возрастает. Это можно объяснить сближением атомов никеля и углерода и увеличением числа нескомпенсированных d электронов за счет перекрытия их волновых функций.

Далее изучено влияние состава и структуры нанореактора на химическое строение, образующихся при синтезе наночастиц (рис.3.8.1 с,d, таблица 3.8.1). В частности было показано влияние добавок sp элементов в полимерную матрицу на активность роста наноструктур. Наибольшее влияние оказывает присутствие азота и фосфора. Азот образует прочную ковалентную связь с водородом, освобождая при этом атомы углерода, а фосфор легко взаимодействует с кислородом, восстанавливая атомы металла. Это видно на примере синтеза наноструктур в нанореакторах, когда в качестве соединений d металлов используются их окислы. Процесс восстановления Cu , Ni , Co идет без особых затруднений. В случае Fe_2O_3 процесс восстановления железа затруднен и выход нанопродукта незначителен. Активность восстановительного процесса в случае Fe_2O_3 возрастает, если при синтезе кроме полимера и окисла железа добавить $(NH_4)_5PO_4$. В этом случае железо восстанавливается и происходит образование металлуглеродных наноструктур. В наноструктурах с Fe изменение атомного магнитного момента по сравнению с массивным образцом Fe незначительно (таблица 3.8.1). Следовательно, наноструктуры в этом случае образуются неактивно. Число d электронов, участвующих в связи с p электронами углерода и количество некомпенсированных d электронов изменяется незначительно (в пределах ошибок эксперимента). Такое поведение можно объяснить большей степенью ионности в химической связи атомов таких наноструктур, что характерно для карбидов $Me-C$.

Таблица 3.8.1. Параметры мультиплетного расщепления 3s спектров в массивных образцах и наноструктурах с Fe, Ni, Cu, полученных различными способами.

Samples	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Ni}, μ_B	μ_{Cu}, μ_B	$\mu_{Fe} \mu_B$
Ni3snano(C) низкотемп	0.32	3.0	1,8		
Ni3s _{nano} (C) пиролиз	0.40	4.7	2.0		
Ni3snano (PBC+(NH ₄) ₅ PO ₄)	0.60	3.6	3.0		
Ni3s nano (Si)	0.40	4.3	2.0		
Fe3s массив.	0.42	3.9			2.2
Fe3snano (PBC+(NH ₄) ₅ PO ₄)	0.50	4.0			2.5
Cu3s nano(C)	0.24	3,5		1,5	
Cu3snano (PBC+NH ₄) ₅ PO ₄	0.40	3.6		2.0	

Рассмотрим изменение атомного магнитного момента в металлуглеродных нанотрубках Ni и Cu без добавки азота и фосфора и с добавкой их в полимерную матрицу (нанореактор). В обоих случаях (с Ni и Cu) наблюдается рост атомного магнитного момента Ni и Cu, т.е. числа нескомпенсированных d электронов металлов, что видно по увеличению отношения интенсивности максимумов мультиплета 3s спектров (I_2/I_1) (см. табл.3.8.1 и рис.3.8.1). Это указывает на изменение структуры наноформ с добавкой фосфора и азота в полимерную матрицу, и в первую очередь, как показано выше, уменьшение размеров нанотрубок. Уменьшение расстояния между атомами приводит к увеличению числа нескомпенсированных d электронов, это подтверждается увеличением расстояния между максимумами (Δ) мультиплетного расщепления в 3s спектрах никеля и меди. Полученные результаты по зависимости атомного магнитного момента в

наноформах от структуры нанореактора согласуются с данными по росту наноструктур с увеличением числа электронов на d оболочке металла (Fe, Ni, Cu)

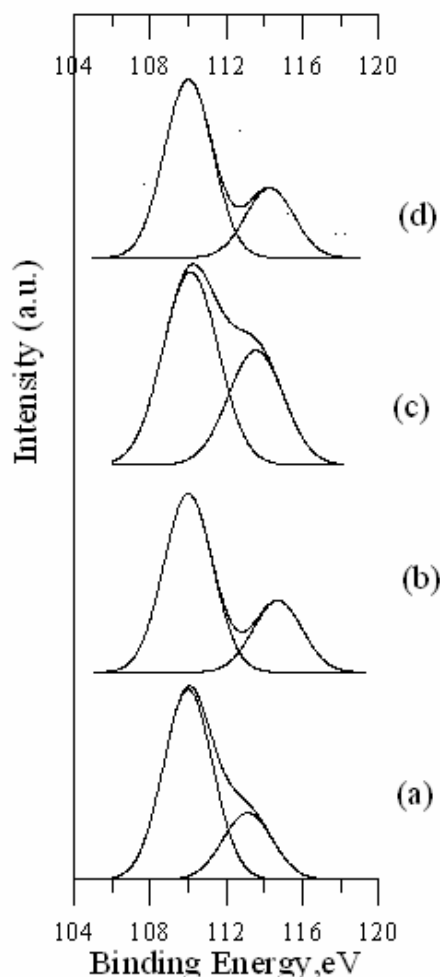


Fig.3.8.1. Рентгеноэлектронные Ni3s спектры наноструктур, полученных разными способами:

- a) синтезом до 400°C в нанореакторе ПВС +NiO
- b) пиролизом (700°C) инжесктированных растворов ферроцена и ацетилацетоната никеля в бензольно-этанольной смеси
- c) синтезом до 400°C в нанореакторе ПВС+NiO с добавкой $(\text{NH}_4)_5\text{PO}_4$
- d) гальваническим осаждением Ni в нанопористый кремний

Далее были изучены металлокремнистые нанокомпозиты, полученные гальваническим осаждением 3d металла в нанопористый кремний [36].

Механизм образования таких наноструктур иной, чем механизм образования

металлуглеродных наноструктур. Наноккомпозиты образуются только на основе Ni, т.к. Ni-Si связь наиболее прочная [37]. Расстояние между максимумами мультиплетного расщепления Ni3s спектра наноструктур с кремнием остается таким же как и для кристаллического никеля, это свидетельствует о том, что атомы Si замещают атомы Ni в решетке, а не внедряются в нее, как это происходит в случае металлуглеродных наноструктур [38]. Об этом свидетельствуют значения Δ , показывающее, что расстояние между атомами Ni и C меньше, чем между атомами Ni и Si. Но несмотря на это отношение интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления в данном образце равно 0,4, что соответствует $\sim 2,0 \mu_B$, а в Ni-C $\sim 1,8 \mu_B$ т.е. в кремнистых наноструктурах увеличивается число нескомпенсированных d электронов Ni. В [37] показано образование более сильной гибридизированной ковалентной связи в системах Me-Si по сравнению с Me-C. Образование сильно гибридизированной ковалентной связи Ni-Si приводит к увеличению нескомпенсированных d- электронов Ni и, следовательно, увеличению атомного магнитного момента на атомах Ni, большее, чем в металлоуглеродных наноструктурах.

Таким образом, изменяя состав, строение нанореакторов или способ получения наноструктур можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Образующиеся, в результате взаимодействия окислов переходных металлов с поливиниловым спиртом наноструктуры неоднотипны. Эти

отличия связаны с участием в их образовании переходных металлов с различным заполнением d оболочки.

Показано увеличение атомного магнитного момента d металлов в наноструктурах с уменьшением диаметра нанотрубок, что связано с уменьшением расстояния между атомами металла и углерода, увеличением перекрытия волновых функций их d и p электронов и числа нескомпенсированных d электронов металла.

В наноструктурах степень ковалентности химической связи атомов компонентов увеличивается с ростом заполнения d оболочки от Fe до Cu и, следовательно, в большей степени увеличивается число нескомпенсированных d электронов.

Выводы.

1. Разработанная модель, связывающая параметры мультиплетного расщепления $3s$ спектров со спиновым состоянием или атомным магнитным моментом была использована при исследовании металлуглеродных нанотрубок для изучения гибридизированной связи d электронов атомов металла с p электронами sp -элемента и изменения числа нескомпенсированных d электронов.

2. Проведено сравнительное исследование влияния углерода и других sp элементов (N, P, Si) на активность синтеза металлуглеродных наноструктур, их форму, свойства. Добавка sp элементов (P, N) в полимерную матрицу приводит к ускорению процессов восстановления металлов Fe, Co, Ni, Cu и увеличению активности синтеза наноструктур. Основное назначение

нанореакторов состоит в содействии образования активированного комплекса и снижении энергии активации основной реакции между компонентами.

3. Изучение межатомного взаимодействия в металлуглеродных и металлокремнистых наноструктурах показало их общность: зависимость образования гибридизированной химической связи d и p электронов атомов компонентов от заполнения d и sp оболочек, увеличение атомного магнитного момента на атоме металла в наноструктурах по сравнению с массивными образцами.

4. Ряд свойств наноструктур зависят от методики получения и их структуры. В случаях низкотемпературного синтеза и пиролиза на основе полимеров и d металлов имеет место сильное межатомное взаимодействие и легко образуются металлуглеродные нанотрубки различного диаметра. В композитах, полученных электрохимическим осаждением металла в нанопористый кремний, наноформы образуются только на основе Ni , т.к. связь $Ni-Si$ наиболее прочная.

Таким образом, для получения магнитных материалов со сверхвысоким атомным магнитным моментом, можно использовать наноструктуры с минимальными размерами не только на основе железа и кобальта, но и на основе никеля и меди

3.9. Разработка модели роста металл/углеродных наноформ и характера взаимодействия атомов углерода с металлом.

На основе данных методов РЭС и анализа расчетных моделей образования наноструктур [39] предложены механизмы роста металлоуглеродных наноструктур. Для объяснения образования многослойных наноструктур был предложен механизм сворачивания графитового листа в свиток. Разорванные связи компенсируются взаимодействием с атомами металла (Co, Fe, Mn) [40].

Однослойные нанотрубки в присутствии модификаторов (солей или окислов металлов) растут на частицах металла (Ni, Cu) с внедренными в них атомами углерода, которые высаживаются (адсорбируются) на поверхность частиц в виде островков и растут до выпуклой структуры фуллереноподобного типа (рис.3.9.1), которые служат центром образования наноструктур с размерами и формой, определяемой металлом модификатором.

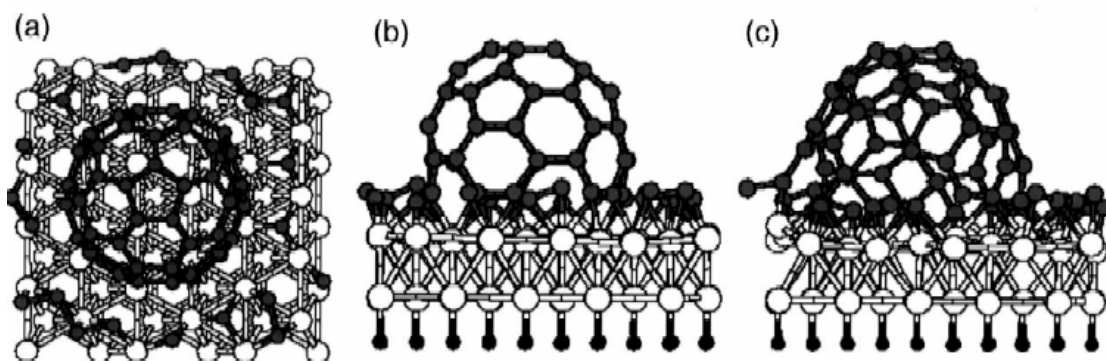


Рис.3.9.1 Интеграция адатомов углерода в основание полуфуллерена на поверхности никеля

В случае применения в качестве модификатора Ni, Cu на их частицах растут однослойные нанотрубки. В металлах Pt, Ag, d электроны локализованы сильнее в окрестности своего атома, чем в Ni и Cu и связи между d и p электронами металла (Pt, Pd, Ag) и углерода значительно слабее. Поэтому при росте фуллереноподобных структур на частицах металлов Pt, Pd, Ag происходит их отделение. Этот механизм подтвержден результатами работ [40-41].

Таким образом, впервые применена разработанная методика для усовершенствования технологии получения металлоуглеродных наноструктур методом низкоэнергетического синтеза.

Обнаружена зависимость формирования металл/углеродных наноструктур от степени заполнения электронной 3d-оболочки атомов металлов - стимуляторов. При одном и том же составе смеси наблюдается рост C-C связей в ряду Cr-Mn-Co-Ni-Cu, что связано с уменьшением прочности связи металл – ароматическое кольцо.

Получена зависимость формирования структуры нанотрубок от состава исходных веществ: увеличение содержания соли 3d- металла в смеси приводит к увеличению числа C-C и Me-C связей относительно C-H и C-O связей.

Основываясь на результатах рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что относительное содержание C-C связей и тип гибридизации валентных s, p электронов атомов углерода позволяет осуществлять контроль за формированием и ростом тубуленов.

Увеличение содержания этих связей в спектре коррелирует, согласно данным электронной микроскопии, с ростом металлоуглеродных тубуленов.

Установлено, что от размеров и формы нанореакторов зависит структура образующихся наноформ. Образование нанореакторов из гелей сложного состава, включающих полиэтиленполиамин (ПЭПА), приводит к ускорению процессов восстановления металлов и графитизации.

Показано изменение спинового магнитного момента атомов переходных 3d металлов в металлосодержащих наноструктурах по сравнению с атомным магнитным моментом этих металлов в массивных образцах. Атомный магнитный момента в наноструктурах увеличивается на атомах Ni и Co. Появление в спектре $Cu3s$ мультиплетного расщепления свидетельствует о появлении нескомпенсированных d электронов на атомах Cu и, следовательно, о появлении магнитного момента на атоме Cu.

Таким образом, в основе исследований формирования наноструктур определенной формы и их свойств лежит концепция изучения межатомного взаимодействия исходных компонентов, образование гибридизированной химической связи d-электронов атомов металла с p- электронами атомов sp-элемента. Получены закономерности восстановления металлов и синтеза различных наноформ в нанореакторе от содержания компонентов, типа модификатора и строения нанореактора.

Литература к главе 3.

1. Kristina Laszlo, Etalka Tombacz, Katalin Josepovits. «Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors». // Carbon. – 2001. – 39. – P.1217-1228;
2. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. «X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the formation of metal-carbon tubules». // Surface and Interface Analysis. – 2002. - V.34. - P.80-83.;
3. Makarova L.G., Shabanova I.N., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Szargan R., Hallmeier. «X-ray photoelectron investigation of carbon cluster systems obtained by low-energetic synthesis». // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3. - №1. - С.30-36;
4. Beamson G., Briggs D. HRXPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA A300 Database. - John Wiley: Chichester, 1992;
5. Pradier C.M., Marcus P. and et al. «Role of salts on BSA adsorption on stainless steel in aqueous solutions. I. FT-IRRAS and XPS characterization». // J Surf. and Interf. Anal. – 2002. – 34. - P.50-54;
6. Sinapi F. and et al. «Formation and characterization of thin films of $H(CH_2)_xPO(OH)_2$ on polycrystalline zinc substrates» // J. Surf. and Interf. Analys. 2002. - 34. - P. 148-154;
7. Кодолов В.И., Шабанова И.Н., Макарова Л.Г. и др. «Исследование структуры продуктов стимулированной карбонизации ароматических углеводородов». // Журнал структурной химии. – 2001. - Т.42. - №2. - С.260-264.;
8. Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Didik A.A., Makarova L.G. et al. «Formation of carbon nanotubes and nanoparticles in the process of stimulated carbonization of aromatic hydrocarbons». // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3. - №1. - С.7-12.;
9. Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Shayakhmetova E.Sh., Makarova L.G. et al. «Investigation of metal-carbon tubulenes by X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy». // Surface and Interface Analysis. – 2001. - V.32. - P.10-14.;
10. Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Кодолов В.И., Кузнецов А.П. «Контроль за образованием металл-углеродных тубуленов методом РЭС». // Химическая физика и мезоскопия. – 2002. - Т.4. - №1. - С.66-75;
11. Kodolov V.I., Shayakhmetova E.Sh., Didik A.A., Makarova L.G., A.Yu. Volkov, E.G. Volkova. «Low-temperature formation method of tubules on aluminium foils». // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3. - №1. - С.24-29;
12. Shuklin S.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Bystrov S.G., Makarova L.G., Demicheva O.V., Rudakova T.A. «Investigation of epoxy intumescent composites modified by metalcontaining tubules». // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3. - №1. - С.37-45;
13. Кодолов В.И., Николаева О.А., Кузнецов А.П., Шаяхметова Э.Ш., Макарова Л.Г., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. «Получение углеродметаллсодержащих тубуленов из полимеров, содержащих функциональные группы, в активных средах». // Химическая физика и мезоскопия. – 2000. - Т.2. - №2. - С.162-170;
14. Николаева О.А., Кодолов В.И., Макарова Л.Г. и др. «Синтез и исследование углеродметаллсодержащих наноструктур, полученных из функциональных полимеров». // ФТТ. – 2002. - Т.44. - Вып.3. - С.502-503.;
15. Kodolov V.I., Nikolaeva O.A., Makarova L.G. et al. «Possibilities carbon-metalcontaining tubulenes obtaining from polymers containing functional groups in melts and solutions of lamellar mineral active media». // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3. - №1. - С.13-19.;
16. Sugimura H. and et al. «Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapor/solid interface». // J. Surf. and Interf. Analys. – 2002. – 34. - P.777-781;
17. Bhattacharyya S., Hong J., Turban G. // J.Appl.Phys. – 1998. – 83. - P.3917;

18. Благодатских И.И., Волкова Е.Г., Кодолов В.И. // Нанотехнологии – производству 2006 / Труды международной научно-практической конференции, 2006. Фрязино. М.: Янус-К. С. 358;
19. В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. Ижевск, изд. ИжГСХА, 2009, Т.1-2, 728 с.
20. Л.Г. Макарова, И.Н. Шабанова, В.И. Кодолов, И.И. Благодатских, Н.С.Теребова, А.Г. Шарипова, Е.Г. Волкова «Рентгеноэлектронные исследования углеродникельсодержащих наноструктур, полученных в нанореакторах гелей поливинилового спирта и смеси поливинилового спирта и полиэтиленполиамиона» Известия РАН, Серия Физическая, 2008, т.72, №4, с.491-495
21. Демехин В.Ф., Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. // Металлофизика, 1975. Т.60. С. 27;
22. Дидик А.А. «Исследование образования углеродных металлсодержащих наноструктур при карбонизации поливинилового спирта». // Диссертация на соискание ...канд.хим.наук. / –Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2004. 156С.;
23. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. - 493с.;
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. 590С.;
25. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. - 600с.;
26. . F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow, and G. Stroink «Magnetic Moments and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Splittings in Fe 3s Core Levels of Materials Containing Fe» // Phys. Rev. B 37, 1988, 6827.;
27. Kozo Okada and Akio Kotani «Interatomic and Intra-Atomik Configuration Interactions in Core-Level X-Ray Photoemission Spectra of Late Transition-Metal Compaunds» //J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1986, 2457.;
28. С.В. Вонсовский. Магнетизм. Москва. Наука, 1971.1032с.;
29. В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. Думка, 1976. 355с.;
30. Н.В. Ломова, И.Н.Шабанова, А.В. Холзаков, Ю.И. Устиновщиков, «Высокотемпературный фазовый переход упорядочение- расслоение в сплаве Fe₅₀Co₅₀»./Неорганические материалы, 2008, т 44,№8,с 929-933.;
31. I.N. Shabanova, N.S. Terebova. «Application of the X-ray photoelectron spectroscopy method for studying the magnetic moment of 3d metals in carbon-metal nanostructures»// Surface and interface analysis, 2010, v.42, № 6-7, p.846-849.;
32. N.V. Lomova, I.N. Shabanova «The study of the electronic structure and magnetic properties of invar alloys based on transition metals» // J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 2004, v.137-140, p.511-517.;
33. I.N. Shabanova, Yu.S. Mitrokhin «The study of the atomic and electronic structures of liquid copper.» //Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2004, Vol.137-140, 569-571;
34. Кирикова М.Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок// автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н., Москва, 2009, 24с.
35. Кодолов В.И., Благодатских И.И., Волкова Е.Г., Теребова Н.С., Макарова Л.Г. Патент № 2323876. 2008г. Способ получения металлсодержащих углеродных наноструктур взаимодействием органических веществ и солей d-металлов.
36. V.M. Kashkarov, A.S. Lenshin, B.L. Agapov, S.Yu. Turishchev, E.P. Domashevskaya «Electron structure of iron and cobalt nanocomposites on the basis of porous silicon»// Phys. Status Solidi C. - 2009.- 6, No. 7, - P. 1656–1660.;

37. Shabanova I.N., Mitrokhin Yu.S., Terebova N.S. «Experimental and theoretical study of electronic structures of Ni-X(X = Al, Si, P) systems»//. *Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137-140 (2004) 565-568;
38. Шабанова И.Н., Теребова Н.С. «Рентгенэлектронное исследование закономерностей роста металлоуглеродных наночастиц в нанореакторах»//журнал Структурной химии, 2011, т. 13, № 4, с.606-614.;
39. Gavillet J., Loiseau A., Ducastelle F., Thair S., Bernier P., Stephan O., Thibault J., Charlier J.-C. «Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes»// *Carbon*. 2002. V. 40. P.1649;
40. Пажетнов Е.М., Кощев С.В., Боронин А.И. «Механизм образования и структура монослоев углерода при разложении этилена на поверхности Pt(111) по данным РФЭС»// *Кинетика и катализ*. 2003. Т.44, №3, С.1.;
41. Tontegode A.Y. «Carbon on transition metal surfaces» // *Progress in Surface Science*.1991.V.38. P.201.;

ГЛАВА 4. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ.

4.1. Рентгеноэлектронное изучение функционализации никель/углеродных наноструктур атомами фосфора.

Уникальные механические, термические, электрические, магнитные и другие свойства металлуглеродных наноструктур обуславливают разнообразные возможности их применения. С целью улучшения свойств материалов необходимо модифицирование их наноструктурами. Так как поверхность наноструктур имеет низкую реакционную способность в качестве связующего звена между поверхностью наноструктур и окружающими молекулами среды используется функционализация поверхности наноструктур, т.е. присоединение к ней определенных химических группировок *sp*-элементов, образующих ковалентную связь с атомами на поверхности наносистем. При этом улучшается диспергируемость и растворимость наносистем, предотвращается их коагуляция в пучки, благодаря отталкиванию атомов *sp*-элементов, присоединенных на боковых площадях. Варьирование параметров синтеза позволяет получить наноструктуры заданного размера, дефектности. Функционализация создает дополнительные условия улучшения свойств наноструктур.

Целью проводимых нами исследований является изучение механизма функционализации поверхности металлуглеродных наноструктур и влияния функциональных групп на изменение свойств наноструктур.

В настоящей работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась функционализация металлуглеродных наноструктур (Me- Cu, Ni, Fe) атомами фосфора (полифосфат аммония), влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента металла.

Для изучения образования ковалентной (гибридизированной) связи между атомами металлуглеродных наноструктур и *sp*-элементами функциональных групп было проведено исследование рентгеноэлектронных $Me3s$ -спектров в которых параметры мультиплетного расщепления коррелирует с числом некомпенсированных *d* электронов атомов металлов и его спиновым магнитным моментом.

В [1] доказано, что относительная интенсивность максимумов мультиплетов $3s$ - спектров коррелирует с числом неспаренных *d* электронов атомов в системах $3d$ -металлов, а расстояние между максимумами мультиплетов даёт информацию об обменном взаимодействии $3s$ - $3d$ оболочек. По изменениям, происходящим в $3d$ -оболочке (локализация или гибридизация), получаем информацию об изменении расстояния между соседними атомами и изменение структуры ближнего окружения атомов $3d$ металлов.

Разработанная модель [1] была применена для определения атомного магнитного момента в металлуглеродных нанотрубках по сравнению с

массивными образцами металлов [2]. Показано изменение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления и расстояния между ними в наноструктурах по сравнению с массивными образцами. Полученные результаты указывают на увеличение числа нескомпенсированных d-электронов в атомах металлов Fe, Co, Ni и появление их на атомах Cu в наноструктурах.

Увеличение числа нескомпенсированных d-электронов объясняется участием d-электронов атомов металла в гибридизированной химической связи с p-электронами атомов углерода. Следовательно, по сравнению с чистым металлом, в металл/углеродных наноструктурах (Ni, Co) атомный магнитный момент увеличивается и появляется на атомах Cu.

Данная модель [1] была использована для исследования изменения атомного магнитного момента на атомах Fe, Ni, Cu функционализированных металл/углеродных наноструктур. Для функционализации использовали химические группировки, содержащие фосфор в различной концентрации.

В таблице 4.1.1 приведены параметры M_{3s} спектров и атомные магнитные моменты на атомах металлов нанокомпозитов функционализированных химическими группировками, содержащими фосфор (при обработке полифосфатом аммония), а также с концентрацией полифосфата аммония, содержание которого увеличено в два раза.

В функционализированных никель/углеродных нанокомпозитах атомный магнитный момент Ni увеличивается по сравнению с атомным

магнитным моментом в обычных металл/углеродных наноструктурах, т.е. увеличивается число нескомпенсированных d-электронов.

Таблица 4.1.1. Параметры мультиплетного расщепления 3s спектров в эталонах и наноструктурах

I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ - энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах чистых металлов Fe, Co, Ni и наноструктур Fe, Ni, Cu;

образец	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Ni} , μ_B	μ_{Cu} , μ_B	μ_{Fe} , μ_B
Ni3s _{массив}	0.15	4.3	0.5		
Ni3s _{нано}	0.32	3,0	1.8		
Ni3s _{нано} (P)	0.6	3.6	3.0		
Ni3s _{нано} (P*2)	0.6	3.6	3.0		
Cu3s _{нано}	0.2	3,6		1.3	
Cu3s _{нано} (P)	0.4	3,6		2.0	
Cu3s _{нано} (P*2)	0.4	3,6		2.0	
Fe3s _{массив}	0.42	3.9			2.2
Fe3s _{нано} (P)	0.5	4.0			2.5
Fe3s _{нано} (P*2)	0.6	4.0			3.2

Следовательно, изменяется ближнее окружение атомов Ni и их химическая связь. С ростом числа атомов фосфора в функциональной группе атомный магнитный момент увеличивается незначительно, т.е. дополнительные атомы фосфора не образуют связи с атомами наноструктур, а фосфор находится в окисленном состоянии (рис. 4.1.1).

Подобная ситуация наблюдается в функционализированных медьуглеродных нанокompозитах. Атомный магнитный момент Cu увеличивается по сравнению с нефункционализированными наноструктурами.

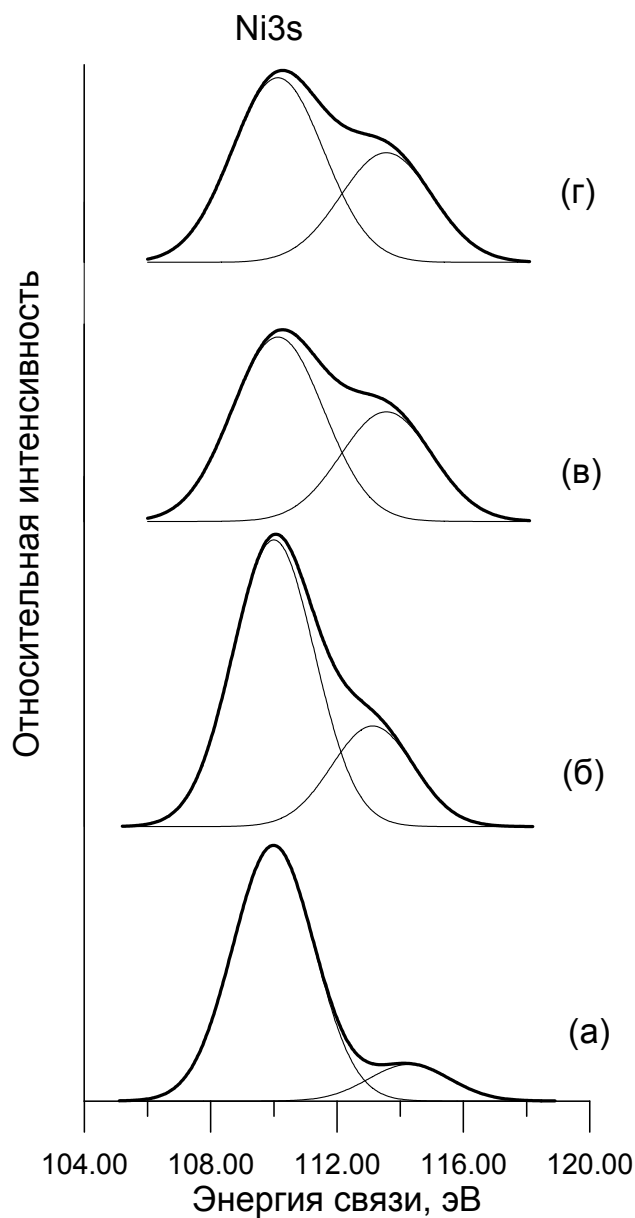


Рис.4.1.1. Рентгеноэлектронные Ni3s-спектры:

а) Ni3s-спектр кристаллического никеля;

б) Ni3s-спектр никельуглеродных нанотрубок

в) Ni3s-спектр никельуглеродных нанотрубок функционализированных химическими группировками, содержащими фосфор;

г) Ni3s-спектр никельуглеродных нанотрубок функционализированных химическими группировками, содержащими фосфор с концентрацией в два раза большей.

Увеличение количества фосфора в два раза не меняет значение атомного магнитного момента, дополнительный фосфор образует связь с кислородом.

При замене в окислительно-восстановительном синтезе Ni и Cu на Fe железо меняет степень окисления с Fe^{3+} на Fe^{2+} . Помимо восстановления, как в синтезах при получении никель или медь /углеродных наноструктур не происходит. При функционализации химическими группами, содержащими фосфор железо восстанавливается, и происходит образование железо/углеродных наноструктур, поэтому атомный магнитный момент увеличивается с ростом содержания фосфора.

Спектры C1s схожи для всех исследуемых нанотрубок и состоят из двух составляющих C-C с sp^2 и C-C с sp^3 гибридизацией атомов углерода в соотношении 1:0,5 (рис.4.1.2).

Следовательно, связь атомов фосфора с атомами наноструктур осуществляется не с углеродом, а с атомами металла в металлуглеродных наноструктурах. На это указывает также изменение числа нескомпенсированных d-электронов из-за изменения в ближнем окружении атомов металла, степень ковалентности связи Me-P выше, чем Me-C [3], т.к. фосфор имеет более высокий радиус ковалентности, который близок к радиусу атомов d-металла. Следовательно, взаимодействие металла с фосфором (Me-P) превышает взаимодействие металла с углеродом (Me-C). Присутствие фосфорильных групп части атомов углерода снижает взаимодействие с металлом..

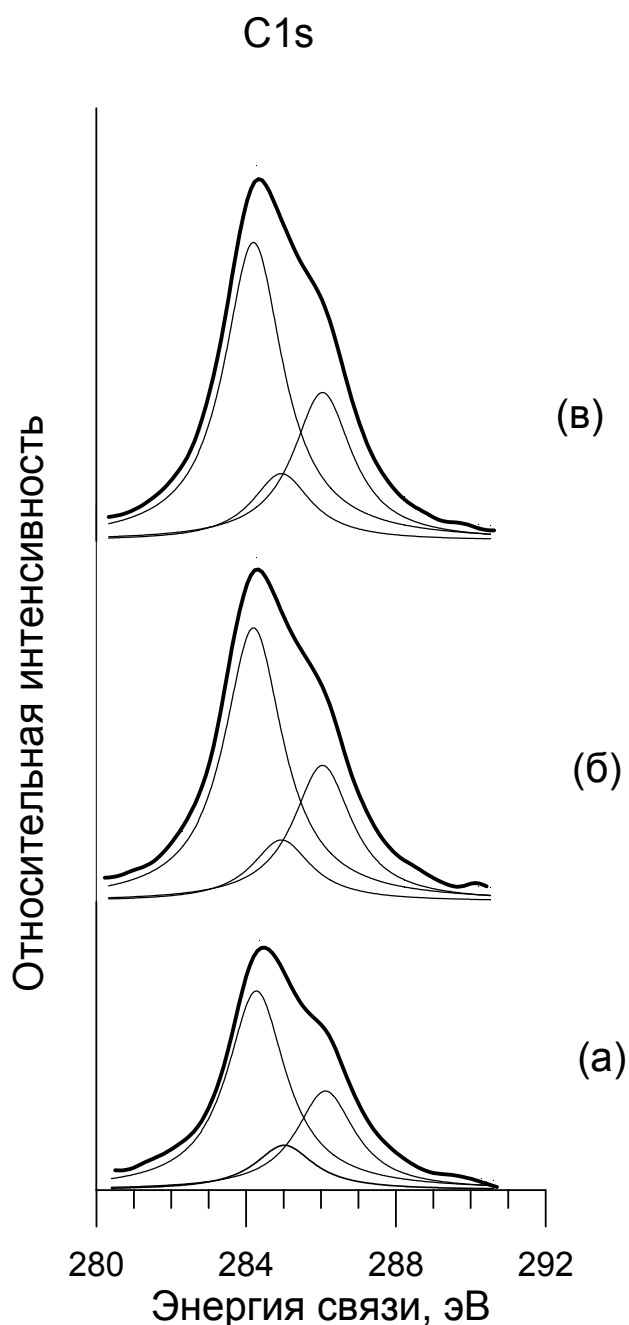


Рис.4.1.2. Рентгеноэлектронные C1s-спектры:

- а) C1s-спектр никель/углеродных наноструктур;
- б) C1s-спектр никель/углеродных наноструктур функционализированных химическими группировками, содержащими фосфорильные группы, вводимые при смешивании с полифосфатом аммония;
- в) C1s-спектр никельуглеродных нанотрубок функционализированных химическими группировками, содержащими фосфорильные и фосфатные группы (в 2 раза большей концентрации полифосфата аммония).

В отличие от полученного результата в работе [4] показано, что в случае, когда функциональная группа состоит из фтора, образуется ковалентная связь фтора и углерода на поверхности углеродной наноструктуры, и связь с атомами материала при его модифицировании осуществляется через атомы фтора.

Следовательно, можно сделать вывод, что на образование связи атомов функциональных групп и наноструктур влияют следующие факторы: электроотрицательность атомов и атомных групп, и возможность установления прочной ковалентной связи между атомами. Поэтому в данном исследовании атомы фосфора из фосфорильных групп достаточно эффективно взаимодействуют с атомами металла, а не с атомами углерода. Происходит перекоординация $C_6H_4 \rightarrow Met$ на $O=P \rightarrow Met$.

Изучение механизма функционализации поверхности металл/углеродных наноструктур атомами фосфора и его влияния на изменение атомного магнитного момента металлуглеродных нанотрубок показало, что:

1. Величина атомного магнитного момента в функционализированных металлуглеродных нанотрубках (Cu, Ni, Fe) увеличивается по сравнению с нефункционализированными наноструктурами до определенного содержания фосфора в функциональной группе.

2. В железоуглеродных наноструктурах функционализирование фосфором приводит к более полному восстановлению железа и увеличивает величину атомного магнитного момента на железе.
3. Показано образование более прочной ковалентной связи атомов Me с атомами Р из фосфорильных групп по сравнению с взаимодействиями атомов металла с атомами С, что повышает активность поверхности нанотрубок необходимую для модифицирования ими материалов.
4. На образование химической связи атомов функциональных sp-групп и наноструктур влияют следующие факторы: электроотрицательность элементов и возможность образования прочной ковалентной связи между атомами или фрагментами.

4.2. Изучение функционализации медь/углеродных наноструктур азотосодержащими группами.

Как уже отмечалось выше для повышения реакционной способности поверхности наноструктур в качестве связующего звена между поверхностью наноструктур и материалом используют способ функционализации поверхности наноструктур т.е. присоединение к ее поверхности определенных атомов sp-элементов, образующих ковалентную связь с атомами на поверхности наноструктур.

Кроме того, функционализация создает дополнительные условия для улучшения свойств наноструктур [5].

Целью исследований, описанных в данной работе, являлось изучение механизма функционализации поверхности металл/углеродных наноструктур азотосодержащими соединениями, влияние функционализации на образование устойчивых комплексов медьуглеродных наноструктур и полиэтиленполиамина и химическая связь между их атомами.

Образцы металлоуглеродных наноструктур были получены из CuO в нанореакторах поливинилового спирта. Медь/углеродные наноструктуры были обработаны полиэтиленполиамином $H_2N[CH_2-CH_2-NH]_mH$, где $m = 1-8$ с помощью механоактивации.

Для изучения механизма образования химической связи между атомами углерода, азота, и кислорода в рассматриваемой системе исследовались спектры внутренних уровней C1s, N1s, O1s.

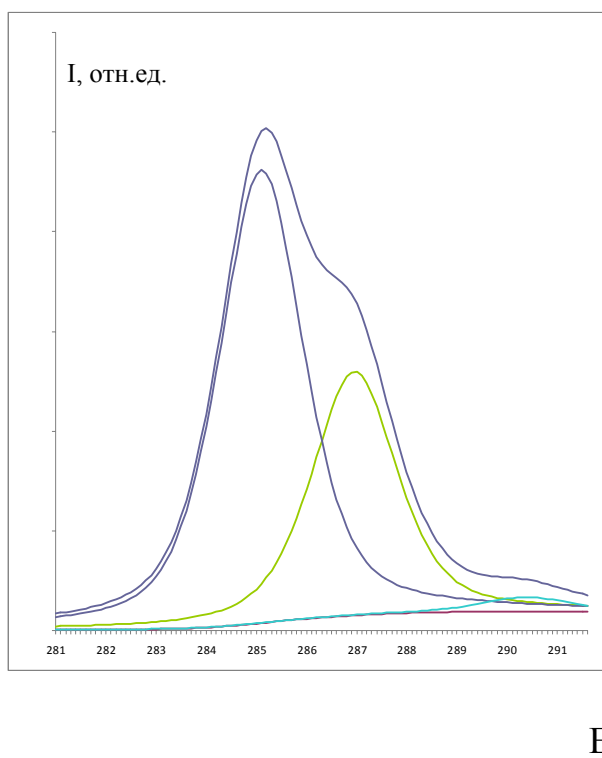


Рис.4.2.1. C1s спектр функционализированных наноструктур

В спектре C1s, наноструктур функционализированных азотосодержащими группами, выявлены следующие составляющие: C-H (285 эВ), C-N(-H) (286,4 эВ) и незначительный пик адсорбированной составляющей C-OH (289 эВ) (рис.4.2.1.). Связь N-H относительно слабая в отличие от более прочной связи C-N(H) с высокой степенью ковалентности атомов углерода и азота, имеющих одинаковые ковалентные радиусы. Появление связи C-N(H) между атомами углерода медь/углеродных наноструктур и азота аминных групп указывает на образование устойчивого нанокомпозита.

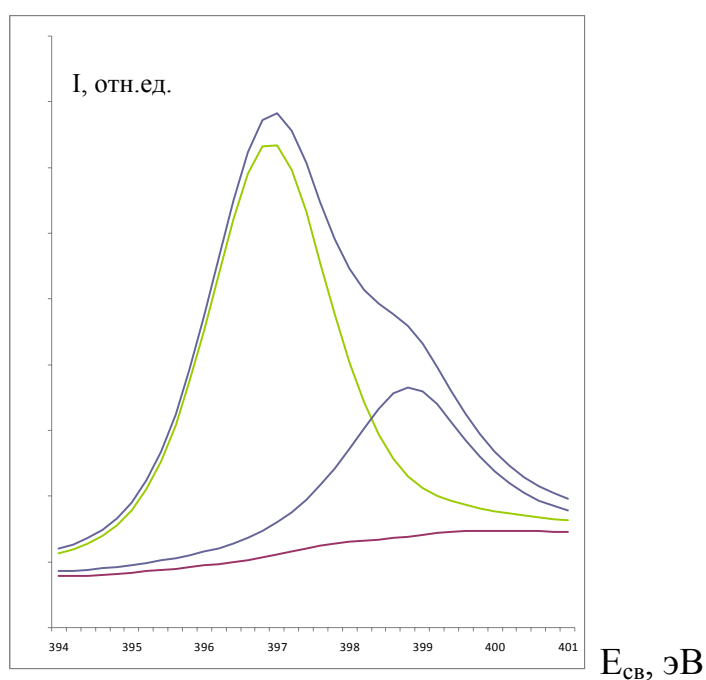


Рис.4.2.2. N1s спектр функционализированных наноструктур

Присутствие связи C-N(H) в спектре N1s (рис.4.2.2.), состоящем из двух составляющих: N-H (397 эВ) и C-N(H) (398,8 эВ) так же подтверждает образование устойчивых нанокомпозитов с общей ковалентной связью C-N(H).

В спектре O1s малоинтенсивный пик соответствует адсорбированному кислороду.

Как показано в работе [4] при модифицировании, когда функциональная группа состоит из фтора, то в системе образуется прочная ковалентная связь между атомами фтора и углерода и связь наноструктур с атомами модифицируемого материала основы осуществляется посредством атомов фтора. В нашем случае связь металл/углеродных наноструктур со средой осуществляется через атомы азота. Между атомами металла (Cu) и азота взаимодействие не обнаружено.

Как уже указывалось в предыдущем параграфе на образование прочной ковалентной химической связи атомов функциональных sp-групп и наноструктур влияют следующие факторы: электроотрицательность атомов и атомных групп компонентов и близость их ковалентных радиусов.

Таким образом, проведенные исследования показали:

1. Образование прочной ковалентной связи атомов углерода медьуглеродных нанотрубок и атомов азота (функциональной sp-группы), что приводит к повышению активности поверхности наноструктур, необходимой для эффективного модифицирования материалов.

2. Образование прочной ковалентной химической связи атомов функциональных sp-групп и наноструктур влияют следующие факторы: электроотрицательность атомов компонентов и близость их ковалентных радиусов.

3. Возможность использования метода рентгеноэлектронной спектроскопии для контроля качества функционализации наноструктур.

4.3. Образование наноструктур в чугунах и сталях при их легировании.

Вопрос о механизмах модифицирования чугунов и сталей и причинах образования в них упрочняющих фаз является одним из актуальнейших в практике получения новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Несмотря на огромное число теоретических и экспериментальных работ по изучению наноформ до сих пор нет единой картины, позволяющей объяснить структуру и свойства получаемых образцов чугунов и сталей. Объектами исследований являлись образцы чугуна, полученные методом центробежного литья: не легированные; модифицированные присадками алюминия; образцы стали 08X18H10T и нержавеющей немагнитной модифицированной наноструктурами стали 08X21Г11АН6, содержащей sp-элементы (углерод, азот). Образцы для исследования предоставлены Научно-исследовательским институтом металлургических технологий г. Ижевск. Химический состав образцов представлен в таблице 4.3.1.

Исследовались спектры внутренних уровней Fe2p, Al2p, C1s, O1s [6]. Время накопления сигнала в каждой точке спектра от 3 до 30 секунд. Контроль чистоты поверхности осуществлялся по спектрам C1s и O1s.

Разложение спектров на составляющие проводилось программой, основанной на методе наименьших квадратов.

Таблица 4.3.1. Результаты химического анализа

Образец	Химический состав, вес, %							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N
Чугун	3.03	0.54	1.92	0.28	0.13	0.31	0.19	0.01
Модифицированный чугун	3.06	0.55	2.07	0.27	0.12	0.30	1.40	0.01
Нержавеющая сталь	0.08	1.20	0.50	18.10	9.85	0.25	0.10	0.01
Модифицированная сталь	0.05	10.84	0.36	20.98	5.39	0.09	0.01	0.61

С целью изучения химической связи, sp -гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода производилось разложением спектра $C1s$. Для этого исследовались эталоны – углеродные составляющие $C1s$ спектра: $C-C (sp^2)$ – графит, $C-C (sp^3)$ – алмаз, $C-H$ – углеводороды [7].

Для идентификации исследуемых объектов были изучены $C1s$ спектры углеродных наноструктур C_{60} , полученных в электрической дуге при распылении графитового электрода. В $C1s$ спектре фуллеренов наблюдается спутник с энергией связи 313 эВ, с относительной интенсивностью 15% от основного пика, именно этот спутник характерен для sp^3 -гибридизации валентных электронов атомов углерода. В спектре графита и алмаза (фуллерена) спутник находится на расстоянии 22 и 27 эВ. соответственно от основного максимума с относительной интенсивностью 10 % и 15 % [8].

На рис. 4.3.1 приведены спектры C1s-уровня углерода в обычном чугуна и модифицированном.

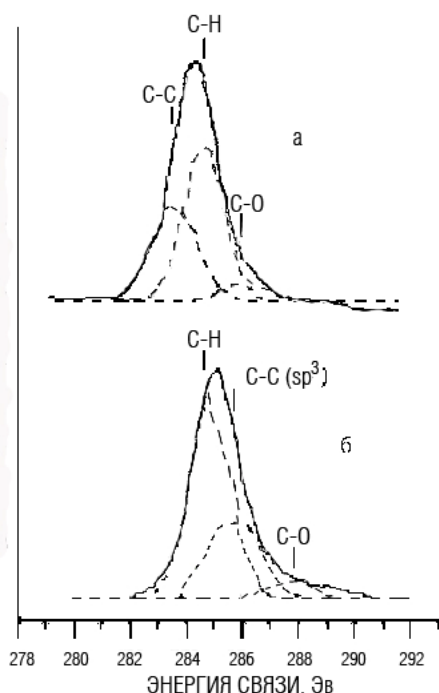


Рис.4.3.1. Спектры C1s углерода в обычном (а) и модифицированном чугуна (б)

Спектры сдвинуты по отношению друг к другу на 1,7 эВ. Значение энергии C1s-уровня в обычном чугуна близко к значению энергии соответствующей линии в спектре Fe₃C и C-C связи в графите, следовательно, связи между углеродом и железом в этих соединениях близки по характеру. Во всех исследуемых образцах на поверхности присутствовали загрязнения от углеводородов и адсорбированного кислорода, т.к. образцы были внесены в камеру из воздуха. Значение энергий C1s-уровня в модифицированном чугуна совпадает с энергией C1s-уровня для алмаза. Следовательно, в модифицированном чугуна атомы углерода образуют алмазоподобную структуру с sp³-электронной конфигурацией.

В таблице 4.3.2 указаны значения энергий связи электронов линии Fe2p для исследуемых образцов чугунов. В отличие от спектров чистого железа и подобно Fe₃C в высокоуглеродистой фазе спектры Fe2p не содержат явных особенностей.

Таблица 4.3.2. Значение энергий связи электронов внутренних уровней

Вещество	Значение энергии уровня (эВ)	Значение энергии уровня C1s
Fe		
Fe ₃ C	708,7±0,2	284,1±0,2
Fe ₃ Al	708,1±0,2	
Fe ₃ Si	708,5±0,3	
графит	-	284,4±0,2
Чугун	708,8±0,3	284,2±0,2
Модифицированный чугун	708,1±0,3	286,2±0,2

На рис. 4.3.2 представлен рентгеноэлектронный спектр C1s-линии, полученный с поверхности образца модифицированной стали.

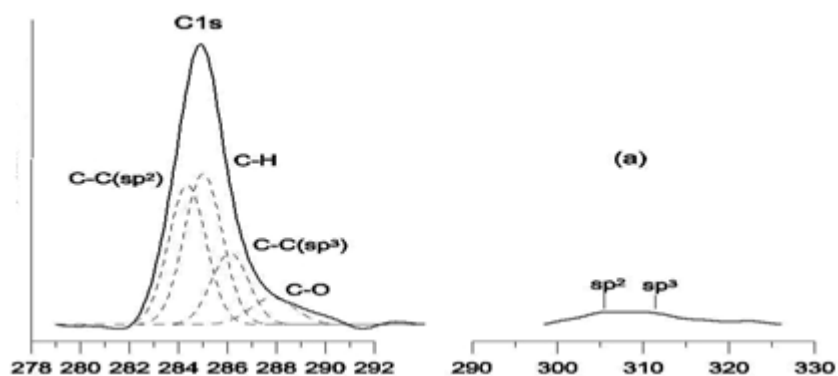


Рис.4.3.2. Спектры C1s углерода

В высокоэнергетической области наблюдаются два сателлита, по энергиям связи характерные для sp^2 (306,0 эВ) и sp^3 (313,0 эВ) гибридизации валентных электронов атомов углерода. На расстояниях ~22 и ~27 эВ в спектре C1s присутствуют составляющие, характерные для C-C (sp^2) и C-C

(sp^3) связей. Отношение интенсивности основного максимума C-C (sp^2) к интенсивности основного максимума C-C (sp^3) связей составляет ~ 2 , что характерно для углеродных наноструктур. Кроме них в спектре присутствуют составляющие C-H и C-O связей, характеризующие поверхностные загрязнения. Как показали проведенные исследования, полученная сталь дает повышение прочности в 1,5-3 раза с сохранением или увеличением пластичности (табл.4.3.3).

Таблица 4.3.3. Механические свойства образцов.

Образец	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	Временное сопротивл. σ_B , кгс/мм ²	Относит. удлинение δ , %
08X18H10T	25	55	35
08X21Г11АН6	75	99	55

Атомы железа и алюминия в чугунах и сталях ведут себя неодинаково. Алюминий, отличающийся довольно высокой химической активностью, являясь энергичным раскислителем в сталях и чугунах, частично вступает в химическое взаимодействие с кислородом, забирая кислород на себя.

Важная роль в формировании структуры чугунов и сталей отводится высокоуглеродистой фазе. В тройных Fe-Al-C сплавах природа претерпевает качественные изменения. Помимо двух известных видов высокоуглеродистой фазы – графита и цементита в системе Fe-Al-C появляются особые формы существования углерода в сплавах: шаровидная форма графита и фаза Fe-Al. Атомы алюминия вступают во взаимодействие с атомами углерода и адсорбируются прежде всего на торцах кристаллов, где

имеются свободные связи. В результате этого тормозится процесс разрастания пластин графита вдоль базисных плоскостей, замедляется процесс графитизации и создаются условия наращивания кристалла в поперечном направлении и образование компактных (шаровидных) включений графита. Полученные выводы так же подтверждаются данными оптической микроскопии. На рис. 4.3.3 представлены фотографии микроструктуры исследуемых образцов.

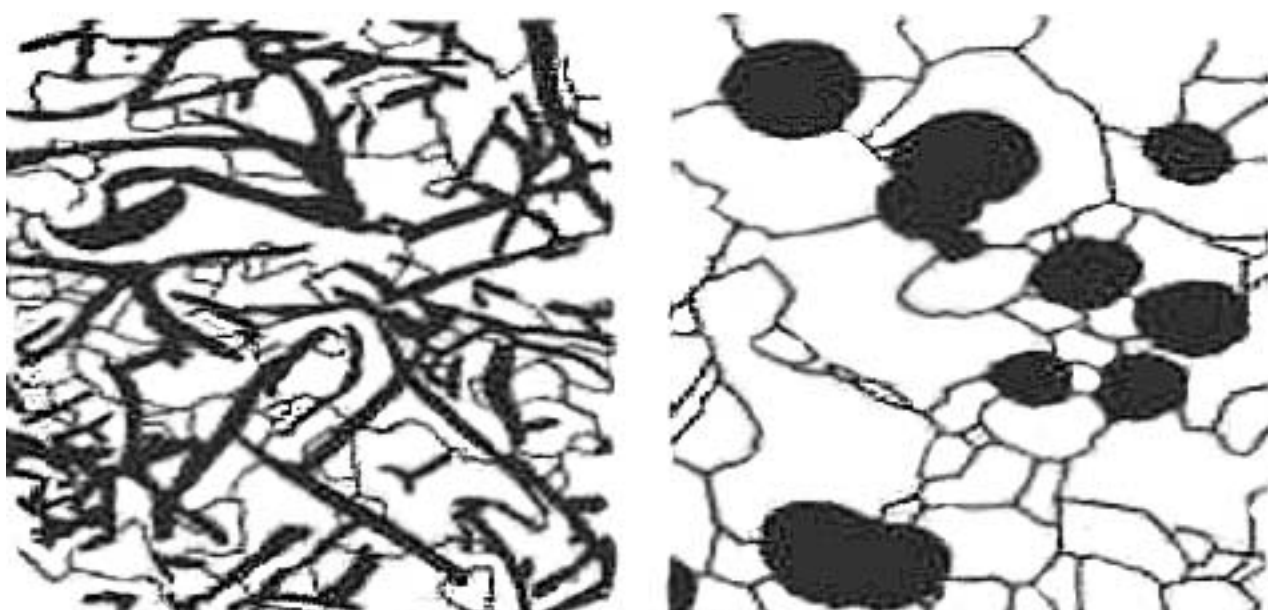


Рис.4.3.3. Графит в модифицированном и немодифицированном чугунае

В процессе производства модифицированного чугуна методом центробежного литья с легированием алюминием начинают осуществляться прямые связи Fe-Al и C-C с sp^3 -гибридизацией валентных электронов, что приводит к появлению в электронных спектрах новых элементов структуры по сравнению с обычными чугунами, где присутствуют связи Fe-Si и C-C с sp^2 гибрилизацией. Улучшение прочностных свойств алюминиевых чугунов обусловлено именно тем обстоятельством, что межатомное взаимодействие

Fe-Al является более сильным по сравнению с Fe-Si, т.к. образуются гибридные связи $3d(\text{Fe})$ и $3p(\text{Al})$ [9].

Роль модификации чугуна алюминием сводится к передаче части валентных электронов алюминия атомам графита с образованием определенной доли атомов с энергетически более устойчивой алмазоподобной sp^3 -гибридизацией электронов.

Изучение железа модифицированного фуллереном показало присутствие на поверхности образца углеродных наноструктур. Это приводит к повышению прочности образцов. В сталях, легированных металлами (V, Cr, Mn) легко образующими карбиды, наноструктуры не образуются. Для таких сталей применяется легирование азотом. Легирование азотом сталей показывает, что из всех элементов внедрения азот самый эффективный упрочнитель твердого раствора, нитриды легче выделяются, чем карбиды. Растворимость его в твердом растворе системы Fe-Cr особенно высока, он сильный аустенитообразующий элемент.

Впервые для исследований металлоуглеродных наномодифицированных чугунов, получаемых методом центробежного литья, применен метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра.

Результаты проведенных исследований методом рентгеноэлектронной спектроскопии позволяют сделать выводы, касающиеся характера межатомного взаимодействия чугунов, легированных алюминием и механизма образования шаровидной формы графита в них.

Для идентификации C1s-спектров и определения типа sp-гибридизации валентных электронов в исследуемых образцах была использована сателлитная структура спектров C1s.

В результате чего удалось установить новые научные результаты:

- 1) определяющую роль электронной структуры в получении наномодифицированных чугунов;
- 2) зависимость формирования структуры чугуна от состава исходных веществ;
- 3) высокая прочность модифицированных чугунов объясняется образованием прочных гибридизированных связей 3d(Fe) и 3p(Al) и наличием кластеров C-C с алмазоподобной sp^3 -гибридизацией электронов;
- 4) на поверхности образцов изготовленных из смеси порошка железа со смесью фуллеренов C_{60}/C_{70} , подвергнутых сплавлению присутствуют углеродные наноструктуры.
- 5) показана высокая эффективность влияния азота на эксплуатационные свойства стали.

Результаты рентгеноэлектронных исследований наномодифицированных чугунов и сталей указывают направление дальнейшего развития технологии получения новых чугунов и сталей. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом получения новых чугунов и сталей с повышенными эксплуатационными характеристиками.

4.4. Исследование структуры образцов при введении в матрицу железа углеродных добавок.

Изменение свойств конструкционных материалов многие годы было обусловлено в основном разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составом. В последнее время наметились новые пути изменения свойств конструкционных материалов за счет целенаправленного формирования микро- и нано-кристаллической структуры. В связи с этим большой интерес представляют работы по модифицированию матрицы железа углеродными структурами, так как известно, что присутствие в сплавах углеродных материалов приводит к изменению физических свойств самих сплавов. Эти свойства варьируются в зависимости от структуры углеродных атомов.

Как следует из анализа многочисленных работ, в настоящее время классическими методами определения формы, размеров и состава углеродных наноструктур являются просвечивающая электронная микроскопия, методы, основанные на дифракции электронов, Рамановская спектроскопия. Однако появляется все большее количество публикаций в области исследований наноструктур методом рентгеноэлектронной спектроскопии. При развитии метода рентгеноэлектронной спектроскопии и родственных методов исследования поверхности (от 1 до 10 нм) можно ожидать, что круг методов изучения состава, электронных свойств и структур наночастиц возрастет.

В настоящей работе методом РЭС исследовались образцы, изготовленные из порошка железа модифицированного фуллеренами или графитом. Образцы готовились двумя способами: сплавлением и прессованием. Модифицирование проводилось с целью получения наноуглеродных структур в матрице металлов для изменения прочностных свойств материала. Образцы были аттестованы методом рентгеновской дифракции, которая показала, что структура образцов представляет собой в основном ГЦК железа. Описание исследуемых образцов приведено в таблице 4.4.1.

Таблица 4.4.1. Исследуемые образцы

№ образца	Состав образцов	Форма образца
1	Fe + 0,5% C _{60/70}	Слиток (T=1410°C)
2	Fe + 0,5% графита	Слиток (T=1410°C)
3	Fe + 2% C _{60/70}	порошок
4	Fe + 2% графита	порошок
5	Fe + 2% C _{60/70}	Таблетка (P=800 МПа)
6	Fe + 2% графита	Таблетка (P=800 МПа)

Рентгеноэлектронное исследование проводилось с целью изучения изменения в ближнем окружении атомов углерода образцов, полученных различными способами. Разработанная методика идентификации C1s спектров по сателлитной структуре [8,10,11] была успешно использована для исследования углеродных наноструктур в матрице железа.

Были получены спектры C1s, O1s и Fe2p [12]. Спектры O1s показали, что на поверхности образцов присутствует большое количество

адсорбированного кислорода и окислов железа. Спектры Fe2p также показывают, что на поверхности образцов находится слой окисленного железа. В процессе проведения эксперимента сдвига спектров не наблюдалось.

Полученные экспериментальные спектры C1s линии с образцов №1 и №2 представлены на рис.4.4.1 а и б.

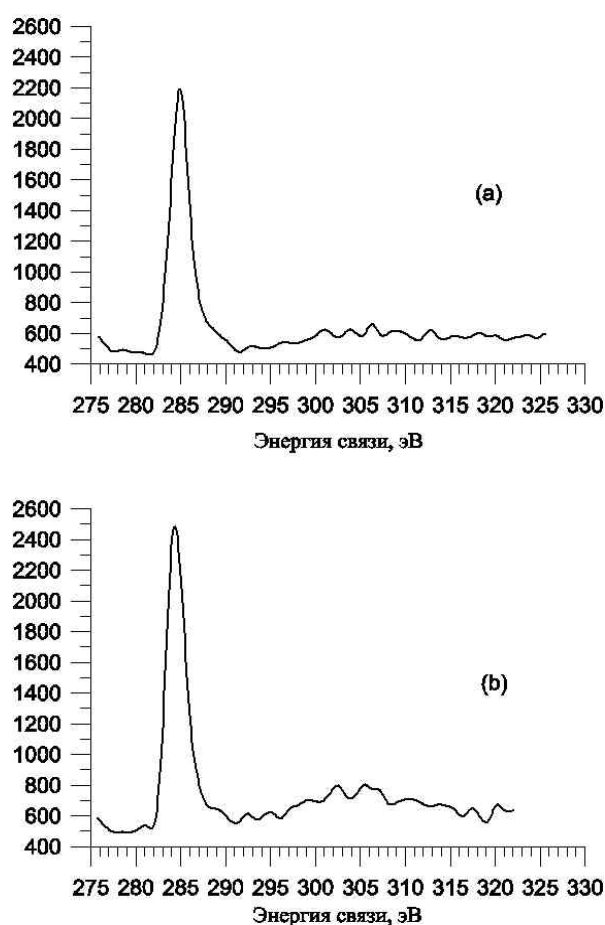


Рис.4.4.1. Экспериментальные C1s спектры, образцов №1 (а) и №2 (б).

Проведена математическая обработка спектров C1s: вычитание фона, процедура сглаживания и разложения спектров. Результаты приведены на рис.4.4.2.

На рис.4.4.2а представлен рентгеноэлектронный спектр C1s-линии, полученный с поверхности образца №1. В высокоэнергетической области

наблюдаются два сателлита, по энергиям связи характерные для sp^2 (306,0 эВ) и sp^3 (313,0 эВ) гибридизации валентных электронов атомов углерода. На расстояниях ~ 22 и ~ 27 эВ в спектре C1s присутствуют составляющие, характерные для C-C (sp^2) и C-C (sp^3) связей. Отношение интенсивности основного максимума C-C (sp^2) к интенсивности основного максимума C-C (sp^3) связей составляет ~ 2 , что характерно для углеродных наноструктур (таблица 4.4.2). Кроме них в спектре присутствуют составляющие C-H и C-O связей, характеризующие поверхностные загрязнения.

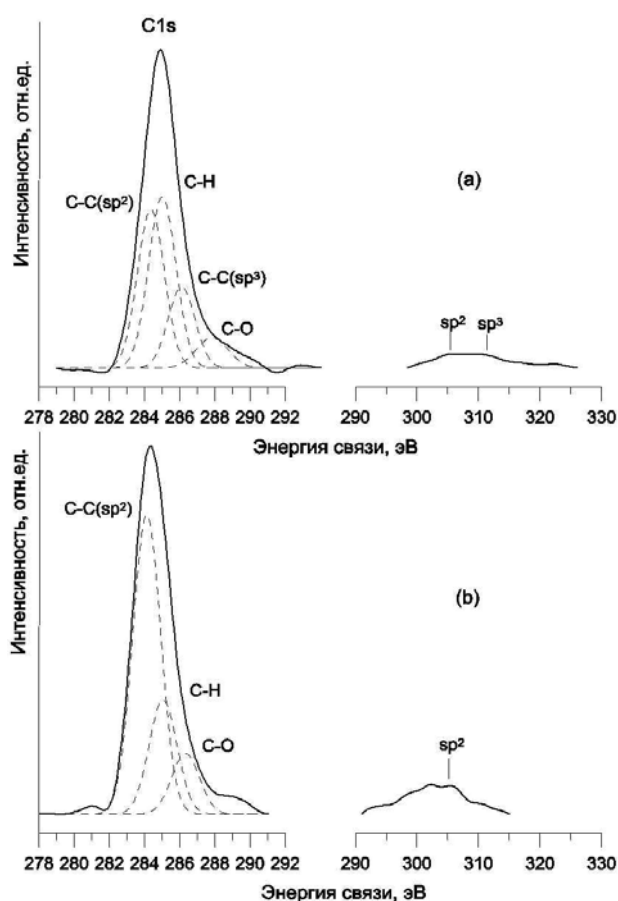


Рис.4.4.2. Рентгеноэлектронные C1s спектры, после разложения спектров на составляющие образцов №1 (a) и №2 (b)

На рис.4.4.2b представлен C1s спектр, полученный с поверхности образца №2 без его нагрева в камере спектрометра. В высокоэнергетической

области наблюдается сателлит с энергией связи $\sim 306,0$ эВ, характерный для sp^2 гибридизации валентных электронов атомов углерода. Следовательно, на расстоянии ~ 22 эВ в спектре C1s присутствует составляющая, характерная для С-С связей с sp^2 гибридизацией. Также в спектре имеются составляющие, характерные для С-Н и С-О связей.

Рентгеноэлектронные исследования образцов №3, 4, 5, 6 показали, что C1s спектры не имеют сателлитов и малоинтенсивны. Следовательно, на поверхности этих образцов присутствуют только углеводородные загрязнения.

В результате проведенных исследований обнаружено, что при смешивании порошка железа со смесью фуллеренов C_{60}/C_{70} или с порошком графита, и разными способами обработки полученных смесей (сплавление и прессование) в рентгеноэлектронных спектрах наблюдаются резкие отличия.

На поверхности образцов изготовленных из смеси порошка железа со смесью фуллеренов C_{60}/C_{70} , подвергнутых сплавлению присутствуют углеродные наноструктуры. На поверхности образцов изготовленных из смеси порошка железа с порошком графита, также подвергнутых сплавлению, присутствуют графитоподобные структуры.

4.5. Исследование наноструктур, полученных из смеси металлургической пыли (Ni, Fe) и полимерного сырья.

Проведено рентгеноэлектронное исследование смесей металлсодержащих веществ из отходов металлургического производства и

полимерного сырья [12]. Показано, что при взаимодействии полимерного сырья с металлургической пылью возможно восстановление металла. Наличие восстановленного металла приводит к образованию углеродных металлсодержащих наноструктур.

Важную роль в металлургии играет переработка не только шлаков, но и всех других отходов, в том числе пылей, существенно повышающая комплексность использования сырья. Одним из методов получения наноструктур является синтез углеродных металлсодержащих наноструктур при карбонизации полимерного сырья.

Цель работы: рентгеноэлектронное исследование возможности применения металлургической пыли для синтеза наноструктур.

Применение для синтеза наноструктур в качестве катализаторов солей переходных 3d металлов приводит к образованию C-C связей с sp^2 и sp^3 гибридизацией, соотношение которых зависит от заполнения d оболочки металла. [8].

В качестве возможного способа утилизации металлургической пыли использована обработка ее полимерной средой (поливиниловым спиртом (ПВС), и вторичным поливинилхлоридом (ПВХ) [13].

Образец №1 – исходная тонкодисперсная металлургическая пыль с Ni .

Образец №2 – приготовлен смешиванием двух твердых компонентов: тонкодисперсная металлургическая пыль с Ni и ПВС, температурный интервал 300- 400°C;

Образец №3 – приготовлен смешиванием раствора ПВХ в HCl и металлургической пыли с Fe, нагрев не более 400°C;

Получены рентгеноэлектронные спектры всех исследуемых образцов. На обзорных спектрах образца №1 исходной тонкодисперсной металлургической пыли с Ni наблюдались линии C1s, O1s, Ni3p.

В спектре C1s (рис.4.5.1) содержатся 2 составляющие: C-H (285,0 эВ) и C-O (287,0 эВ), что характеризует присутствие углеводородных загрязнений в металлургической пыли. Спектр O1s содержит две составляющие, характерные для оксидов металлов Me-O (529,5 эВ) и адсорбированного кислорода (532,0 эВ). В спектре Ni3p, наблюдаются окисленные состояния металлов, т.е. металл в составе газопылевых выбросов представлен преимущественно оксидами.

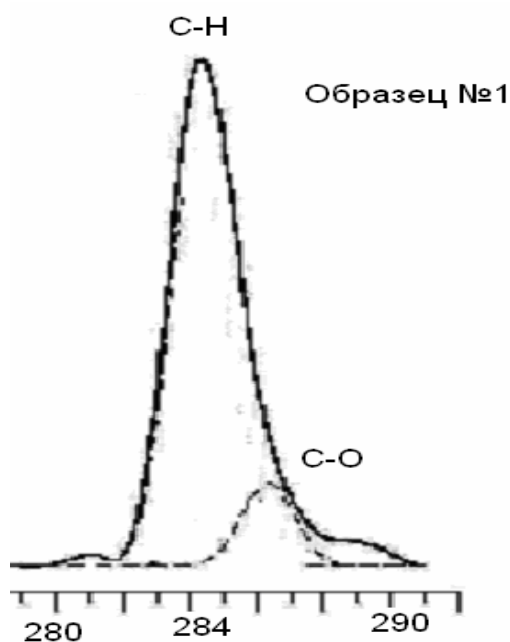


Рис.4.5.1. Рентгеноэлектронные спектры C1s линии углерода, полученные с образцов №1

В образце №2 (рис.4.5.2) в спектре C1s присутствует углерод, кроме связи C-H (285эВ.), в связи C-C (284,3 эВ) с sp^2 и C-C (286,1эВ) с sp^3 -гибридизацией. По изменениям в спектре Ni2p видно, что происходит частичное восстановление никеля.

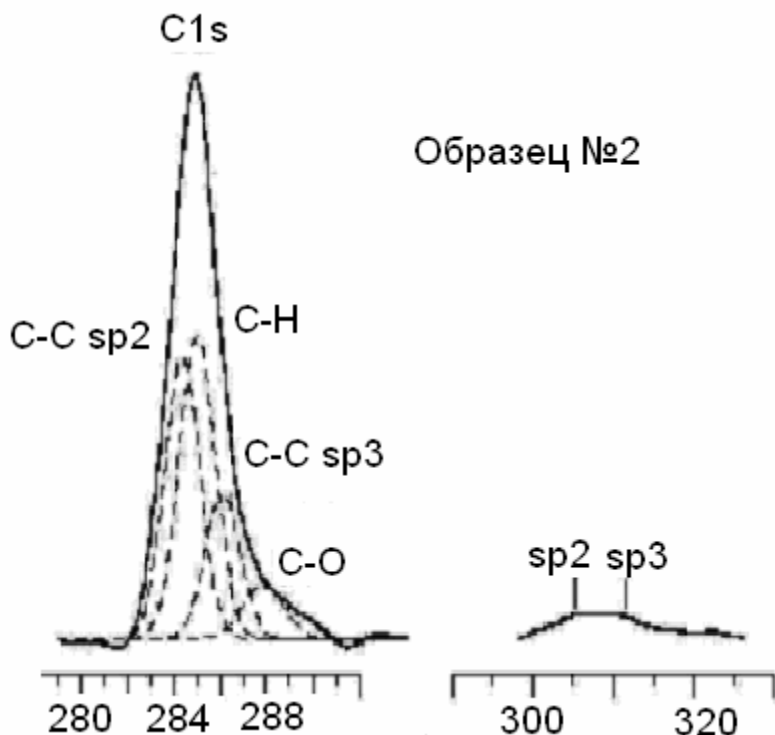


Рис.4.5.2. Рентгеноэлектронные спектры C1s линии углерода, полученные с образцов №2

Из литературных данных [14] по исследованию ультрадисперсных порошков Ni с различным размером частиц (от десятков до сотен Å) известно, что температурная стабильность NiO на частицах разных размеров различна. На частицах размером десятки ангстрем NiO распадается уже при 200-250⁰C. На крупных частицах размером 300 нм NiO сохраняется до T=400⁰C. Такое различие связано с более тонкой окисной пленкой (15 Å) на частицах малого размера, а на частицах в тысячи Å толщина окисной пленки

возрастает в 1,5-2 раза. Следовательно, для восстановления Ni из NiO для наночастиц требуются невысокие температуры.

Поскольку железо не восстанавливается в среде ПВС, в качестве полимерного сырья был взят вторичный поливинилхлорид (ПВХ) растворенный в HCl. Это позволило получить графитовые пленки, о чем свидетельствует наличие в спектре C1s составляющей с sp^2 гибридизацией электронов (рис. 4.5.3), кроме того, в спектре C1s присутствуют составляющие C-H и C-O.

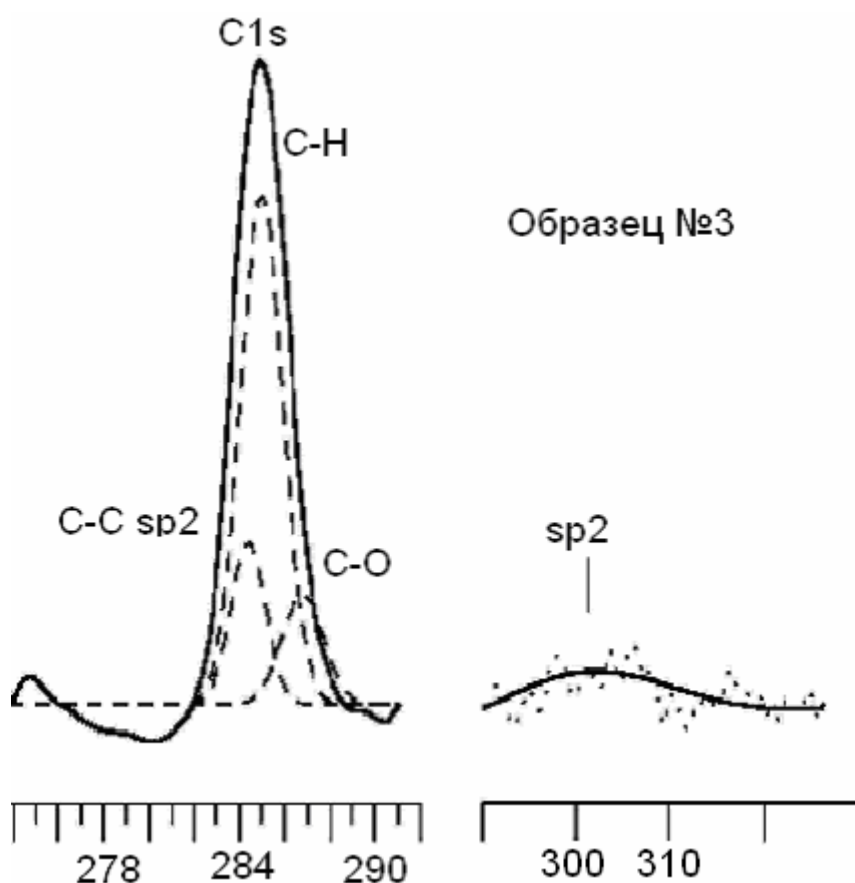


Рис.4.5.3. Рентгеноэлектронные спектры C1s линии углерода, полученные с образцов №3

Спектр Fe2p малой интенсивности, что свидетельствует о наличии следов железа в исследуемом образце. Железо находится в окисленном

состоянии. В отличие от пыли с Ni исследование образца пыли с Fe показало, что полного восстановления металла не происходит.

Таким образом, рентгеноэлектронное исследование образцов, полученных нагревом смеси металлической пыли и полимерного сырья показало, что восстановление металлов наблюдается только в никельсодержащей пыли. Для восстановления Ni из Ni-O для наночастиц требуются невысокие температуры.

Рентгеноэлектронное исследование возможности применения металлургической пыли для получения углеродных наноструктур, где обязательным компонентом, участвующим в процессе их формирования, является соединение металла, показало, что одним из важных факторов является способность металла восстанавливаться при определенных температурах. В результате взаимодействия ПВС с металлургической пылью (Ni) происходит восстановление металла, образуются как sp^2 , так и sp^3 гибридные структуры, что свидетельствует об образовании углеродных наноструктур.

В результате взаимодействия ПВХ с металлургической пылью (Fe) восстановления железа до чистого металла не произошло, однако в спектре C1s присутствует составляющая с sp^2 гибридизацией электронов, что свидетельствует об образовании графитоподобных структур.

4.6. Модифицирование полимерных покрытий d-металлами и медь/углеродными наноструктурами

В настоящей работе изучалось образование химической связи между атомами компонентов полимерных материалов, наполненных серебром или цинком и модифицированных сверхмалым количеством металлуглеродных наноструктур с целью улучшения теплофизических и электрических характеристик.

Исследования проведены на двух образцах полимерных материалов:

- серебросодержащий, модифицированный металлуглеродными наноструктурами (70 % Ag, 0,005 % наноструктур).

- цинкосодержащий, модифицированный металлуглеродными наноструктурами (60 % Zn, 0,005 % наноструктур).

Образцы медьуглеродных наноструктур были получены методом низкотемпературного синтеза [15]. Медьуглеродные наноструктуры были смешаны с эпоксиполимерным материалом, содержащим серебро методом механоактивации.

Для увеличения межатомного взаимодействия между эпоксиполимерным материалом и медьуглеродными наноструктурами использовалась функционализация наноструктур d-металлом - серебром.

Исследовались спектры внутренних уровней: C1s, Ag3d, Ag3p, а так же спектры валентных полос изучаемых образцов: медьуглеродные наноструктуры; медьуглеродные нанокомпозиты, содержащие серебро; полимерный материал, содержащий серебро и модифицированный

сверхмалым количеством медьуглеродных наноструктур; эталонные образцы. Исследование проведено при комнатной температуре и при 300 °С.

Спектр C1s (рис.4.6.1а.) медьуглеродных наноструктур состоит из трех составляющих: C-Cu (283 эВ), C-H (285 эВ), C-O (287 эВ).

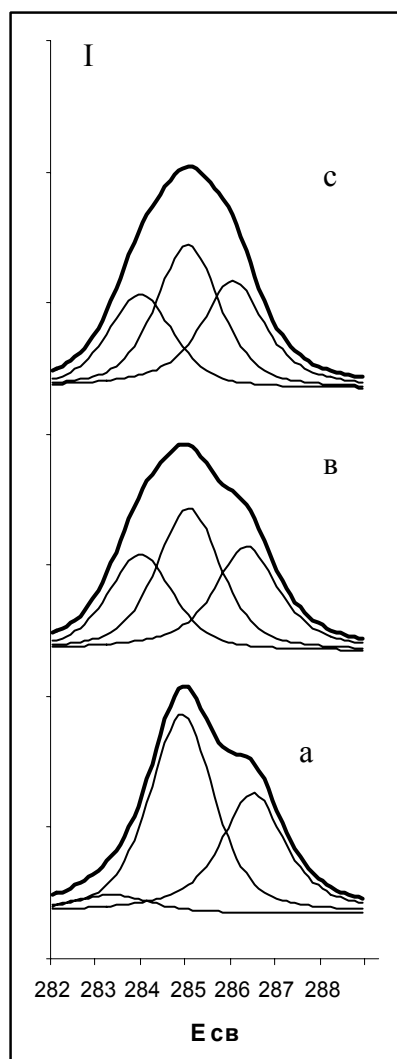


Рис.4.6.1. Спектры C1s: а - спектр C1s медьуглеродных нанотрубок, в - спектр C1s медьуглеродных наноструктур, функционализированных серебром, с - спектр C1s полимерного композита.

В спектре C1s (рис.4.6.1в.) приведены данные с образца, состоящего из медьуглеродных наноструктур, функционализированных серебром.

Интенсивность составляющей C-Me в спектре C1s значительно возрастает по сравнению с данными спектра C1s (рис.4.6.1.а). Это свидетельствует о появлении связи между атомами серебра и углерода. Аналогичные данные содержатся в спектре C1s (рис.4.6.1.с) исследуемого композита.

Для изучения межатомного взаимодействия между исходными компонентами, образования химической связи d-p-электронов проведено изучение параметров мультиплетного расщепления Cu3s и Ag4s спектров.

Анализ параметров мультиплетного расщепления спектров Cu3s и Ag4s показал наличие атомных магнитных моментов на атомах меди ($1,6 \mu\text{B}$, $\Delta = 2,5 \text{ эВ}$) и серебра ($2,2 \mu\text{B}$, $\Delta = 2,0 \text{ эВ}$). Расстояние между мультиплетами Cu3s-спектра нефункционализированных наноструктур равно $3,5 \text{ эВ}$. Уменьшение расстояния между мультиплетами в функционализированных наноструктур по сравнению с нефункционализированными указывает на усиление химической связи d-электронов меди и p-электронов углерода и образование прочной ковалентной связи. Появление магнитного момента на атомах серебра связано с образованием нескомпенсированных d-электронов на атомах серебра и вовлечением d-электронов атомов серебра в ковалентную связь с атомами углерода наноструктуры.

На рис.4.6.2.а представлен спектр $\text{Ag}3d_{5/2, 3/2}$ медьуглеродных наноструктур функционализированных серебром, где, как уже указывалось выше, имеется ковалентная связь Ag-C. По положению максимум спектра совпадает с максимумом спектра чистого серебра.

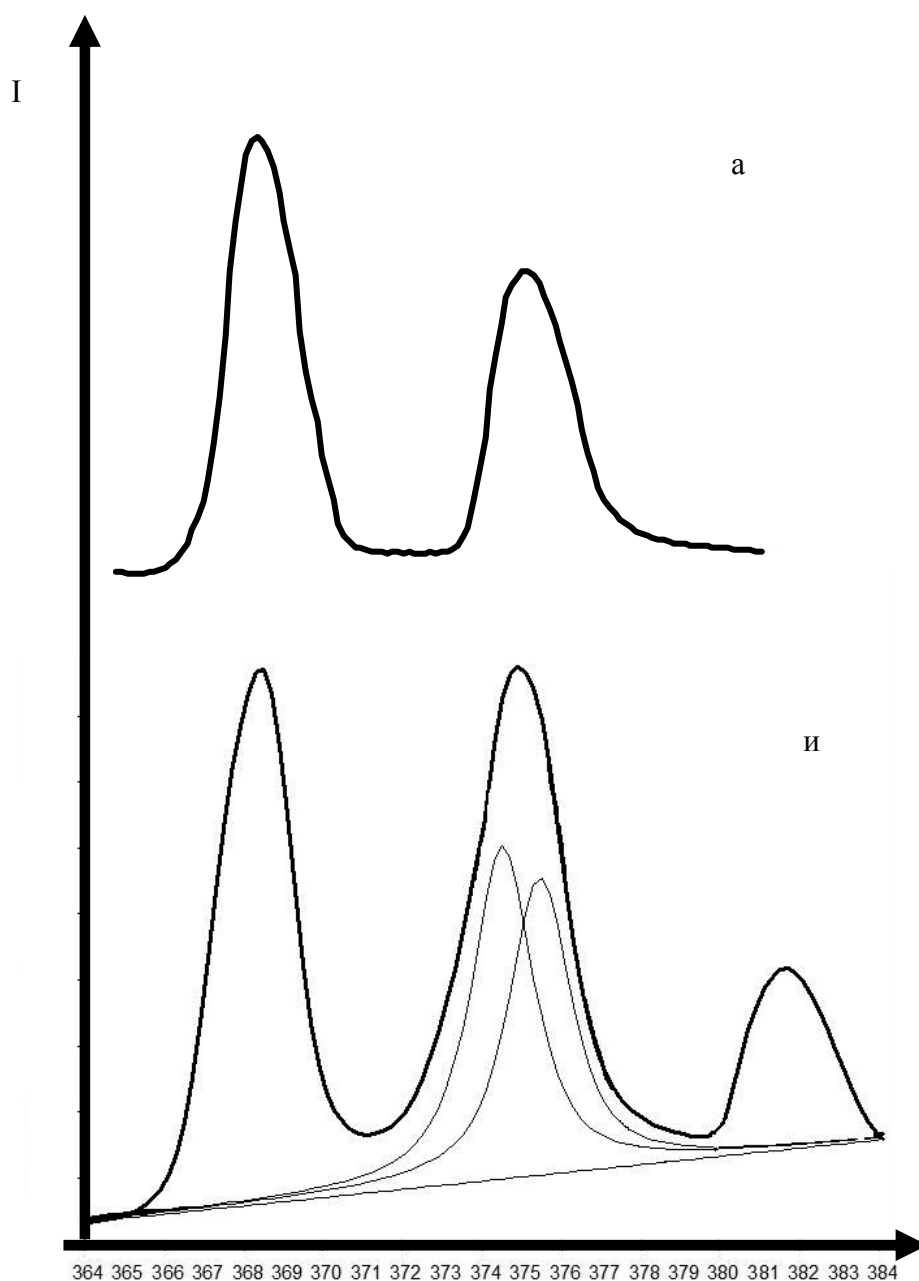


Рис.4.6.2. Спектры Ag3d

а - спектр Ag3d медьуглеродных наноструктур функционализированных серебром,
 в - спектр Ag3d полимерного композита

Спектр Ag3d (рис 4.6.2.в) исследуемого полимерного композита состоит из двух составляющих: Ag-C с ковалентной составляющей атомов компонентов, а на расстоянии 7 эВ от него – менее интенсивная вторая составляющая, соответствующая ионной химической связи серебра с углеродом и кислородом.

Спектры валентных полос наноструктур, функционализированных серебром, представлены на рис.4.6.3а, а исследуемого полимерного композита на рис.4.6.3в. Приведенные результаты подтверждают данные, представленные выше.

Рост дополнительного максимума у E_f по сравнению с чистым серебром указывает на гибридизацию $Ag4d5s$ электронов с $2p$ -электронами углерода в полимерном материале, аналогично форме валентной полосы Ag_2O (рис.3с) [16].

Форма и интенсивность валентной полосы на расстоянии более 7 эВ связана с наличием составляющей $Ag-C-O$, что подтверждается совпадением их с максимумами в валентной полосе графита и расчетами плотности состояний кислорода [17].

Повышение плотности состояний у E_f приводит к росту электронной плотности состояний полимерного композита и соответственно его электропроводности, аналогично тому, что наблюдается для ковалентных систем, например Ag_2O , который используется для повышения проводимости стекол [18].

Данные по измерению электросопротивления показали, что при добавлении 0,005 % металлуглеродных наноструктур в полимер электросопротивление уменьшается с 10^{-4} до 10^{-5} Ом/см².

При замене серебра на цинк происходит совершенно другая картина.

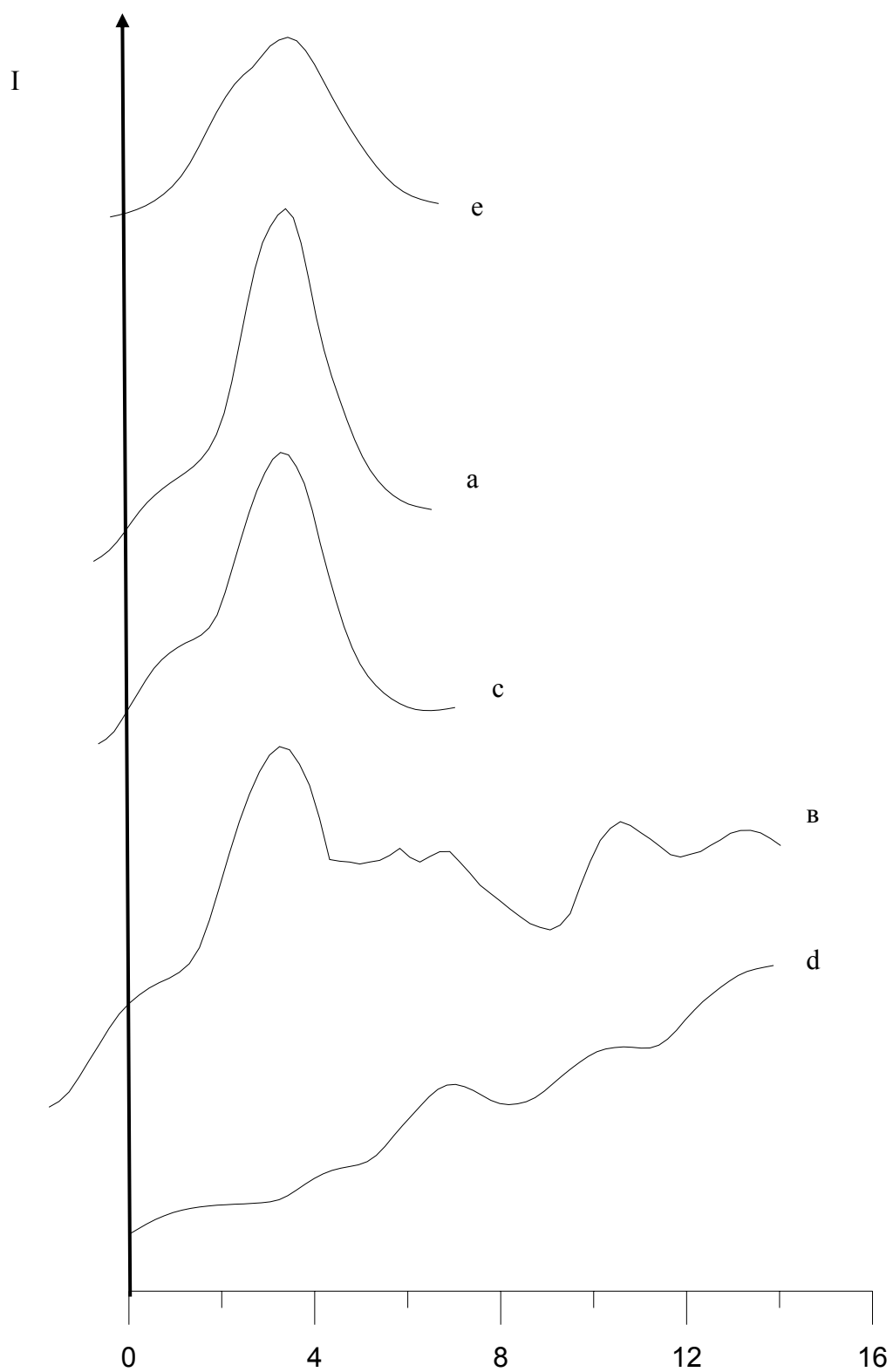


Рис.4.6.3. Спектры валентных полос
 а - спектр валентной полосы наноструктур, функционализированных серебром
 в - спектр валентной полосы полимерного композита
 с - спектр валентной полосы Ag_2O
 d – спектр валентной полосы рафита
 е - спектр валентной полосы чистого серебра

В спектре $Zn2p$ при модифицировании полимера наноструктурами составляющая $Zn-C$ значительно уменьшается и растет ионная составляющая $Zn-C-O_x$ с участием в химической связи $3d$ электронов. Наличие ионной составляющей в связи $Zn-O$ приводит к сдвигу $Zn4sp$ электронов от E_f , что не улучшает электропроводность материала, но приводит к 30 % росту теплоемкости материала.

Таким образом, показано, что наномодифицирование серебросодержащего эпоксиполимерного материала увеличивает его проводимость на порядок.

Анализ рентгеноэлектронных спектров наномодифицированного полимерного композита показал наличие ковалентной связи атомов $Ag-C$, рост электронной плотности состояний на E_f за счет гибридизации $C2p$ и $Ag4d5sp$ электронов.

4.7. Определение оптимального модификатора альбумина для медико-биологической технологии методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

Модификация функциональных групп в составе белковой макромолекулы представляет собой один из методических подходов развития биотехнологии, используемый в фармацевтике. Обеспечение вирусной безопасности фармацевтических биопрепаратов плазмы является актуальной международной проблемой. Необходимо установить

модификаторы альбумина, которые не оказывают негативного влияния на организм.

Основной задачей исследования является рентгеноэлектронное изучение выявления закономерностей формирования энергетического спектра электронов, определение химической связи между атомами белка и модификатора, что позволит определить направление исследования увеличения стабильности белка и выбор оптимального модификатора для альбумина.

Задачи исследования:

1. Отработка методики разложения рентгеноэлектронных спектров на составляющие для нахождения параметров спектров, характеризующих переход атомов белка в состояние стабилизации.
2. Разработка методики определения температуры изменения структуры белка и установление критерия структурных переходов.
3. Исследование спектров простых и сложных аминокислот для интерпретации спектров C1s, O1s, N1s белка.
4. Изучение образования химической связи между атомами белка и модификаторов: сополимеров, ультрадисперсных частиц d-металлов, металлоуглеродных наночастиц.
5. Исследование влияния степени модификации белка с полимерами (сополимером) на температурную стабильность белка.
6. Исследование влияния модифицирования белка на термостабильность белка.

7. Выбор оптимального модификатора белка, определяющего наиболее высокую температуру стабильности белка.

Объекты исследования.

Исследовались нативная форма белка и модифицированная металлоуглеродными наноструктурами с добавками функциональных *sp*-групп для повышения активности взаимодействия наноструктур с внешней средой, ультрадисперсным порошком NiO и совиалем [19] при изменении температуры от комнатной до 623 K.

Металлоуглеродные наноструктуры представляют собой многослойные нанотрубки, образующиеся в результате роста на металлической частице путем внедрения атомов углерода и адсорбции его на поверхности частицы. Образцы получали методом низкоэнергетического синтеза из полимеров в присутствии металлических систем. Использовались 3d-металлы (Cu, Ni,) в виде окислов и ультрадисперсных частиц [15]. Для повышения активности синтеза наноструктур применялись функциональные группы *sp* элементов полифосфата аммония [5].

Основным вопросом создания эффективных био - и наноматериалов и реализуемости нанотехнологических идей является использование принципов самоорганизации вещества, т.е. способности к самосборке. Процесс самосборки имеет две характерные особенности: молекулы обладают высокой силой взаимодействия по отношению друг к другу и в результате сильного межатомного взаимодействия формируется структура с предсказуемыми свойствами. Для понимания природы самоорганизации наноструктур необходимо

более глубокое исследование биологических наноструктур. В основе исследования формирования био - нано структур определенной формы и их свойств лежит концепция изучения межатомного взаимодействия исходных компонентов, образование гибридизированной химической связи d-электронов атомов металла с p- электронами атомов sp-элементов.

Исследованы C1s, O1s, N1s спектры внутренних уровней образцов нативной и модифицированной формы альбумина при температурах от комнатной до 573 К. С целью изучения состояния атомов углерода, кислорода и азота проведено исследование эталонных образцов аминокислот (глицина, гистидина), сополимера, металлоуглеродных наноструктур, ультрадисперсных частиц d-металлов.

На основании результатов рентгеноэлектронных исследований установлены параметры электронной структуры (химического строения), ответственные за получение повышенной термостабильности у модифицированных форм альбумина.

Известно, что белки образуются из фрагментов аминокислот: COOHRNH_2 , где R – боковой радикал одной из 20 аминокислот. Для описания структуры альбумина нами исследовались эталонные образцы аминокислот (глицина и гистидина), а также использовались полученные нами данные по электронной структуре графита и углеводородов [20].

На рисунках 4.7.1-4.7.3 представлены рентгеноэлектронные 1s-спектры углерода и азота полученные с образцов глицина, гистидина и альбумина при комнатной температуре.

При комнатной температуре C1s-спектр глицина (рис.4.7.1.а) состоит из трех составляющих, связанных с различным окружением атомов углерода: C-H (285 эВ), CH-NH (286,5 эВ), COOH (290,1 эВ). N1s-спектр глицина при комнатной температуре (рис.4.6а) состоит из 2-х составляющих, связанных с различным окружением атомов азота: CH-NH (398,5 эВ) и N-O (401 эВ).

C1s-спектр гистидина при комнатной температуре (рис.4.7.2.а) состоит из четырех составляющих, связанных с различным окружением атомов углерода: C-C (283,5 эВ), C-H (285 эВ), CH-NH (286,5 эВ), COOH (289,1 эВ). N1s-спектр гистидина (рис. 47а) состоит из двух составляющих, связанных с различным окружением атомов азота: CH-NH (398,5 эВ) и N-O (401 эВ).

При комнатной температуре спектр C1s-альбумина (рис.4.7.3.а) также состоит из 4 составляющих, связанных с различным окружением атомов углерода: C-C (283,5 эВ), C-H (285 эВ), CH-NH (286,5 эВ), COOH (289,1 эВ). О присутствии связи C-C свидетельствует также сателлит в области 306 эВ [5]. N1s-спектр альбумина (рис.4.7.3.а) состоит из двух составляющих, отражающих связи азота с водородом (N-H) и кислородом (N-O). Появление окисленного азота можно объяснить окислением белка на поверхности образца (несколько десятков ангстрем) или образованием связей N-O в структуре белка.

При повышении температуры выше 350 К форма спектров изученных образцов существенно меняется. В C1s-спектре глицина (рис. 4.7.1.b) появляются вклады от составляющих C-C (283,5 эВ), C=O (287,1 эВ), а составляющие CH-NH(286,5 эВ), COOH (290,1 эВ) исчезают, что

свидетельствует о разложении глицина при нагреве и спектр состоит из трех составляющих C-C, C-H и C=O. В N1s-спектре (рис. 4.7.1.b) при нагреве исчезает вклад от составляющей CH-NH и спектр состоит из одной составляющей, отражающей связь N-O (401 эВ).

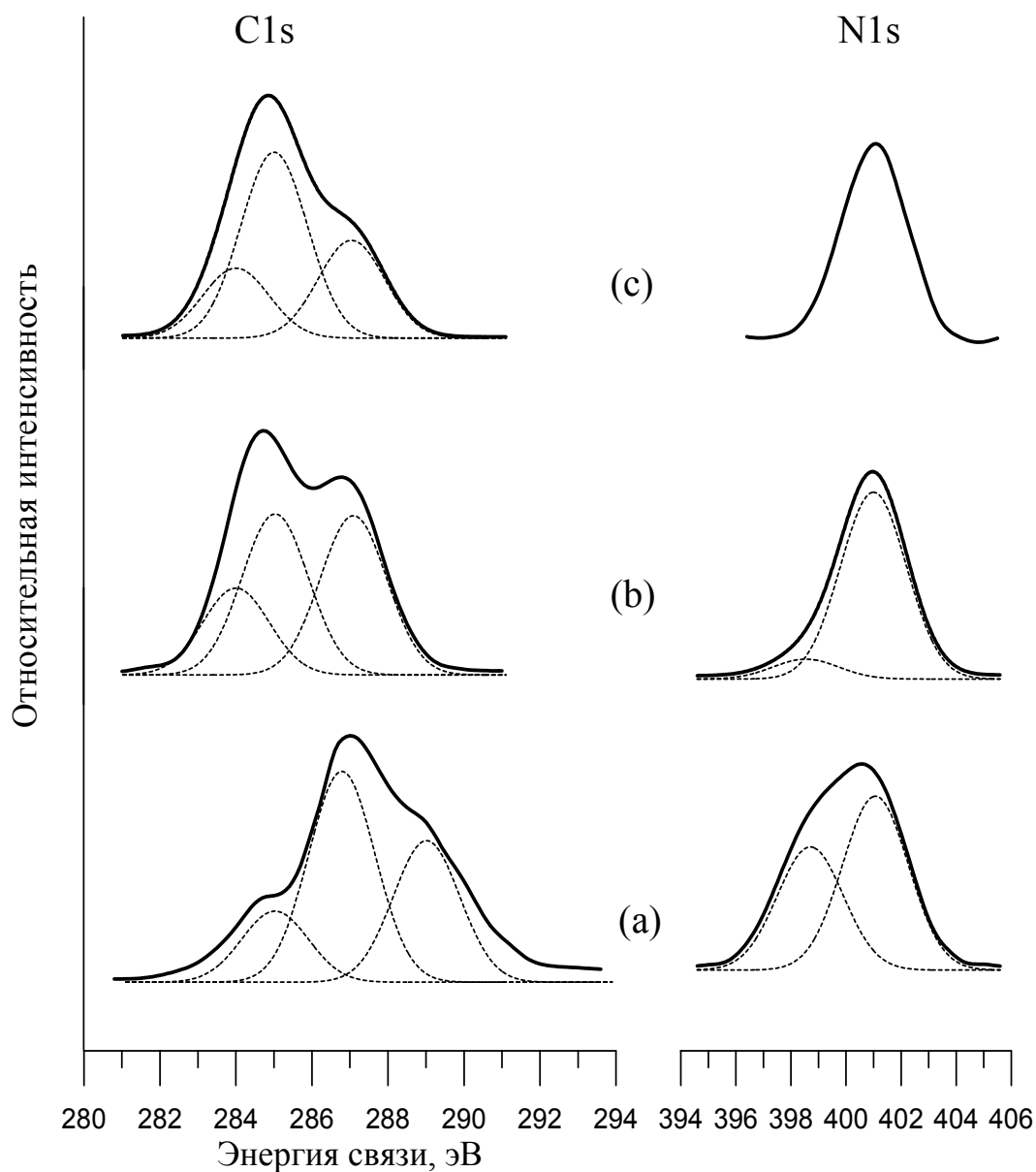


Рис.4.7.1. Рентгеноэлектронные C1s и N1s-спектры глицина а) при 300 К, б) < 397 К, в) > 397 К

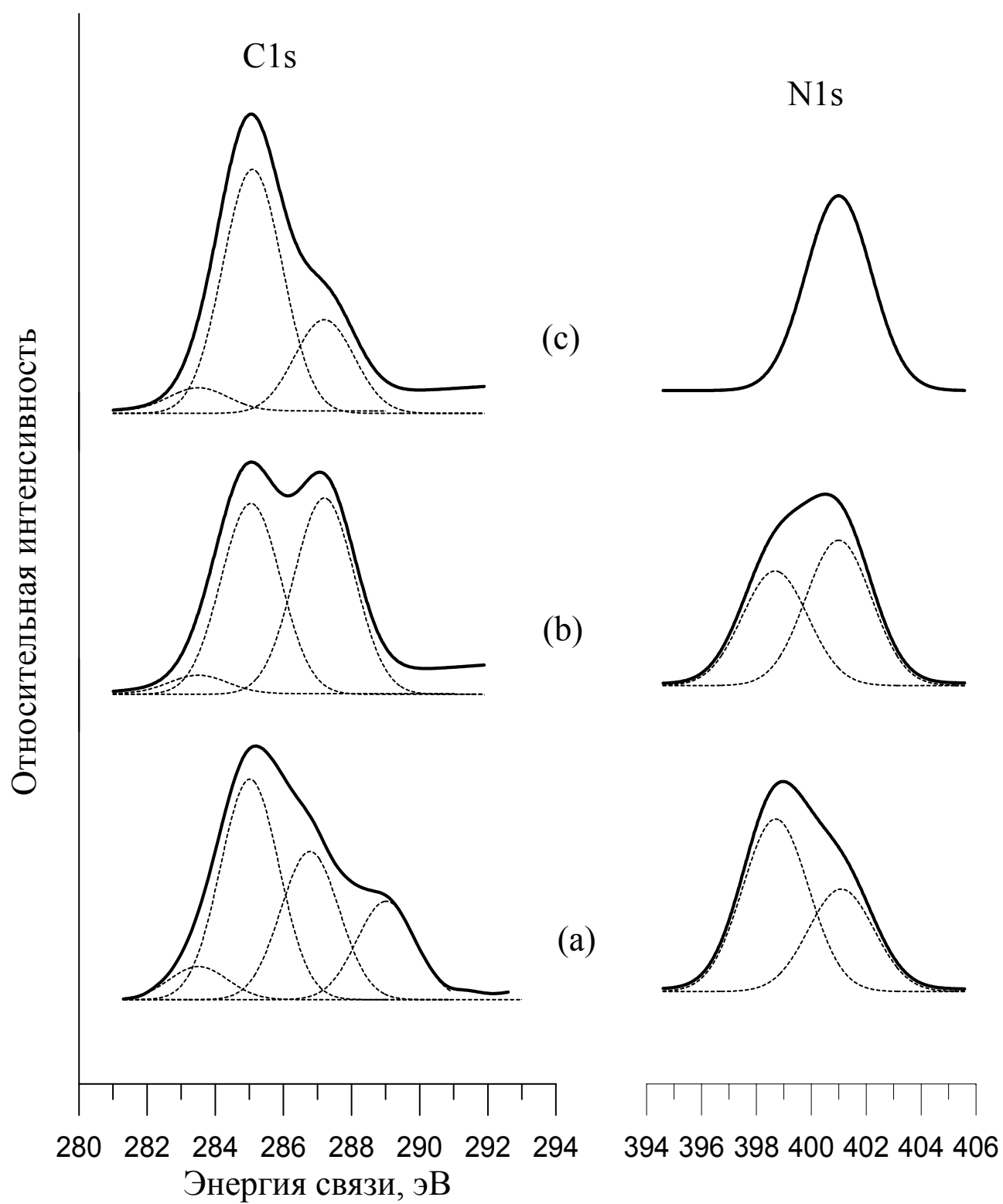


Рис. 4.7.2. Рентгеноэлектронные C1s и N1s-спектры гистидина а) при 300 К, б) < 397 К, в) > 397 К

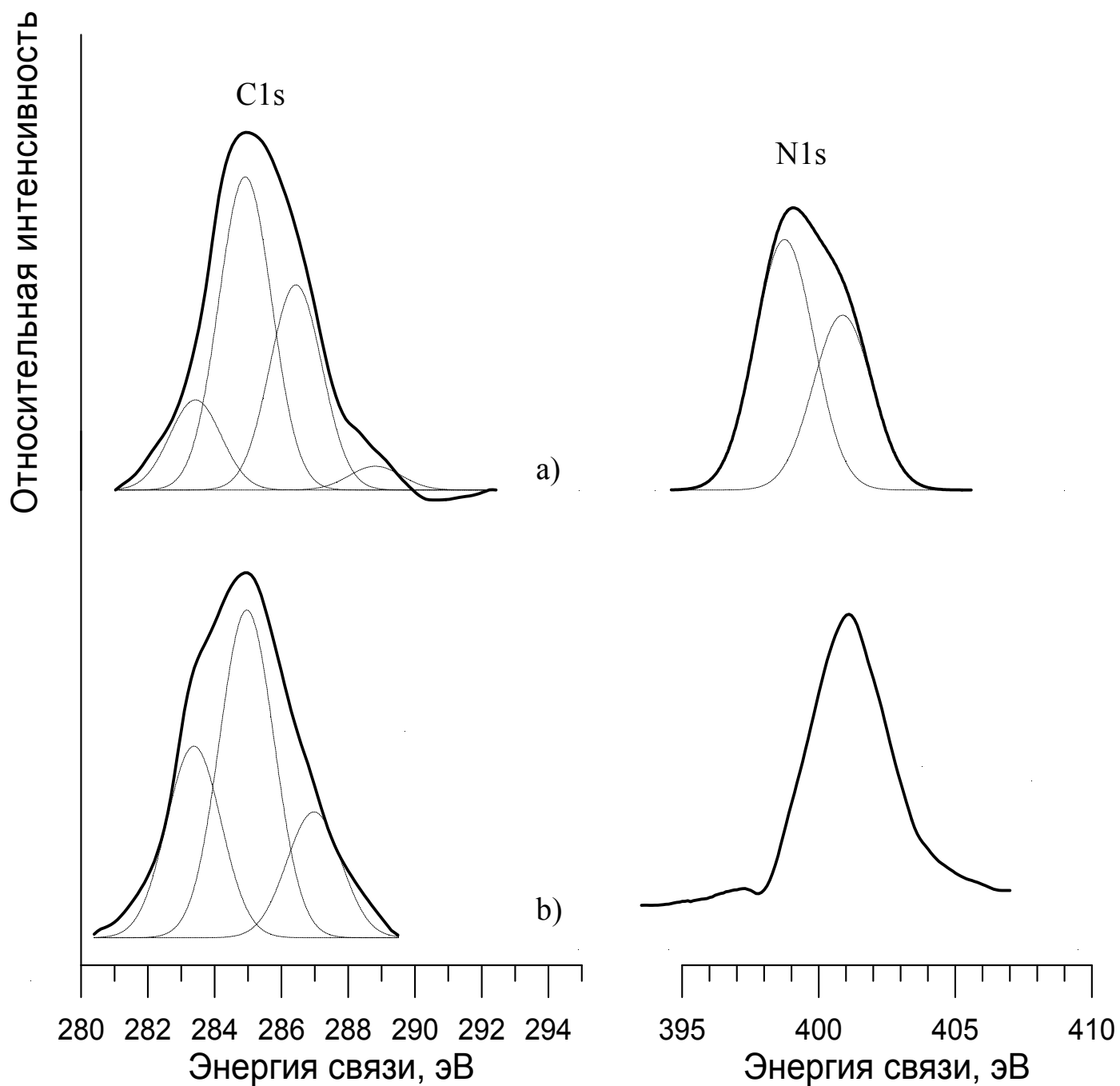


Рис.4.7.3. Рентгеноэлектронные C1s и N1s- спектры альбумина: а) T=300 К, б) T=450 К

В форме спектров гистидина при нагреве также происходят изменения.

В C1s-спектре гистидина (рис. 4.7.2.b) исчезает вклад от составляющей СН-

NH (286,5 эВ), COOH (290,1 эВ), что свидетельствует о разложении гистидина при нагреве и спектр состоит из трех составляющих C-C, C-N и C=O. В N1s-спектре гистидина (рис. 4.7.2.b) при нагреве исчезает вклад от составляющей CH-NH и спектр состоит из одной составляющей, отражающей связь N-O (401 эВ).

При нагреве до 350 К и выше структура рентгеноэлектронных спектров альбумина (рис.4.7.3.b) существенно изменяется, по сравнению с комнатной температурой, и становится подобной структуре спектров аминокислот: уменьшается вклад составляющей N-H (аминогрупп NH₃, NH₂) в спектре N1s, в C1s-спектре растет составляющая C-N и C=O. При дальнейшем нагреве выше 350 К резко ухудшается вакуум. Исчезает из N1s-спектра составляющая NH, а из C1s-спектра карбоксильная группа COOH, остаются в C1s-спектре C-C, CH, C=O, а в спектре N1s-остается окисленный азот N-O. Следовательно, окисление белка приводит к его повреждению. Появление карбонильной группы C=O также характеризует повреждение белка. Концентрация карбонильных групп относительно карбоксильных свидетельствует об уровне повреждений белка [21]. Обращает на себя внимание рост C-C связей, что указывает на частичный разрыв связей C-N. Т.о. нами определены параметры рентгеноэлектронных спектров, характеризующие состояние белка. Составляющие в N1s-спектре NH и в C1s-спектре – COOH указывают на наличие белка. Отсутствие этих составляющих в спектрах C1s и N1s, рост связи N-O и C=O указывают на

окислительное повреждение белка. С изменением температуры аминокислот глицина, гистидина, альбумина ведут себя сходным образом.

В [19] были изучены образцы совиала. Совиаль состоит из 84% сополимера винилпиролидона и 16 моль % диацеталь акролеина.

Рентгеноэлектронные C1s, N1s-спектры совиала были сняты при комнатной температуре и при нагреве до температуры 473 К. C1s-спектр совиала при комнатной температуре состоит из трех составляющих, связанных с различным окружением атомов углерода: C-H (285 эВ), N-C (N-CH) (287,3 эВ), COOH (290,1 эВ). При повышении температуры до 373 К в спектрах углерода уменьшается вклад составляющей COOH (289,1 эВ), сохраняются составляющие C-H (285 эВ), N-C (N-CH) (287,3 эВ). При температуре выше 473 К в C1s спектре появляются составляющая C=O (287,1 эВ). Спектр N1s при комнатной температуре и до температуры 373 К состоит из двух составляющих N-C (397 эВ) и N-O (401 эВ), при температуре выше 373 К в спектре N1s присутствует одна составляющая N-O (401 эВ).

Сравнение C1s-спектров (рис.4.7.4) альбумина, совиала, модифицированного совиалом белка (конъюгата), полученных при комнатной температуре показало, что в конъюгате, изготовленном из альбумина и совиала в соотношении 1:5, сохраняются 3 составляющие, характерные для альбумина, C-C (283,5 эВ), C-H (285 эВ), COOH (290,1 эВ), а 4-ая составляющая имеет энергию связи 286,8 эВ, характерную для связей C-N(H) в отличие от альбумина, имеющего составляющую с энергией связи

286,5 эВ, характерную для связи CH-NH и совиала, имеющего составляющую с энергией связи 287,3 эВ (CH-N).

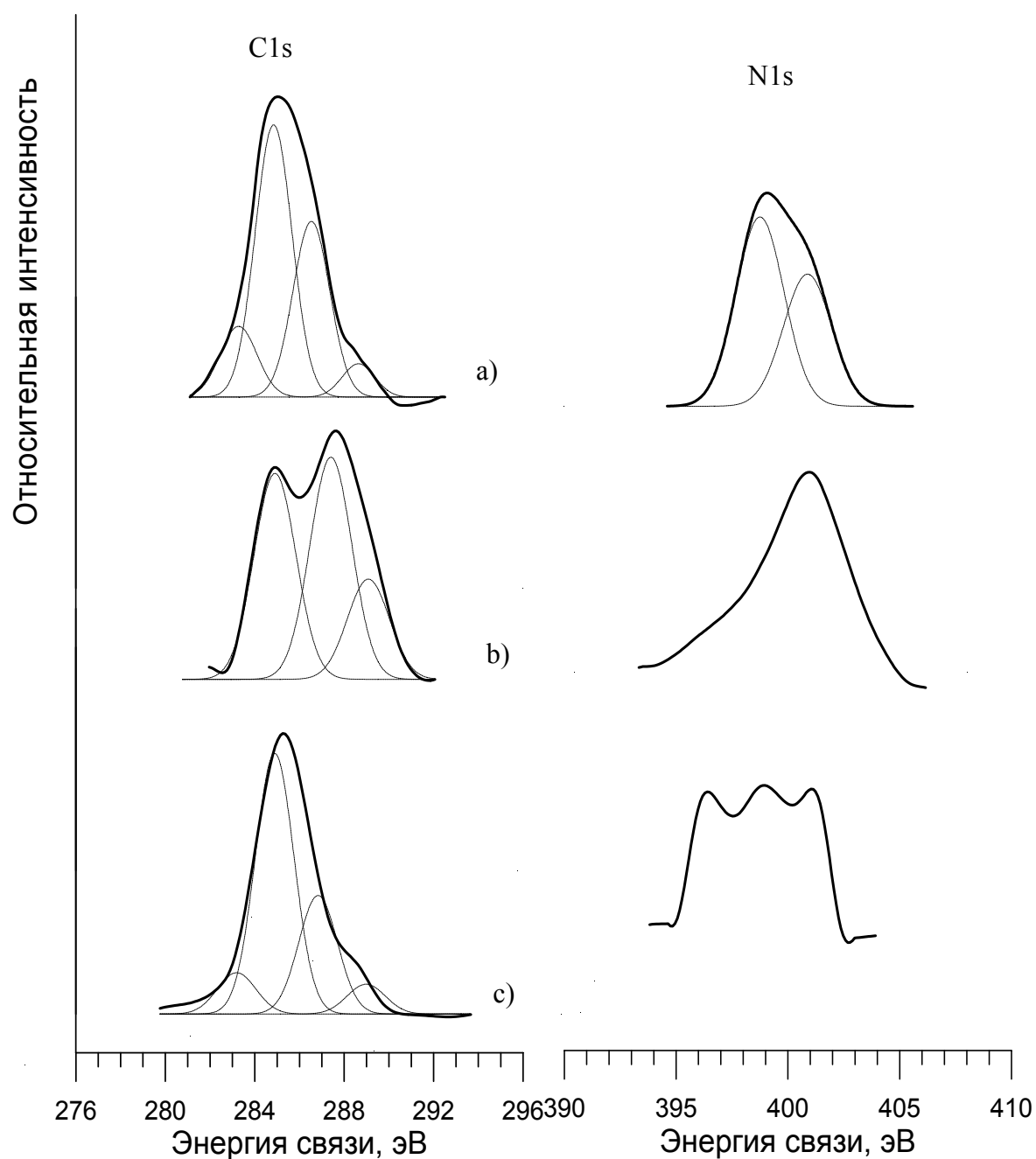


Рис.4.7.4. Рентгеноэлектронные C1s и N1s-спектры: а) альбумина, б) совиала, в) конъюгата.

На рис.4.7.4 также представлены N1s-спектры альбумина, совиала и конъюгата. В N1s-спектре конъюгата присутствуют составляющие,

характерные для совиала и альбумина. Повышение термостойкости конъюгата по сравнению с альбумином можно объяснить образованием в нем более прочных ковалентных связей C-N.

Исследовалась зависимость термоустойчивости конъюгата от степени модифицирования альбумина совиалом: 1:1, 1:3, 1:5.

Методом РЭС исследовали образцы белка модифицированные совиалом в соотношении 1:1; 1:3; 1:5. Изучены C1s и N1s- спектры всех образцов (рис.4.7.5).

В C1s-спектре (рис.4.7.5.a) образца с одинаковым содержанием (1:1) модификатора (совиала) и белка (альбумина) присутствуют три составляющих C-C, C-H, C=O. N1s-спектр этого образца содержит только составляющую N-O, а характерные для белка N-H и COOH вклады отсутствуют уже при комнатной температуре.

Для образца с содержанием белка и совиала 1:3 в C1s-спектре (рис.4.7.5.b) наблюдаются максимумы, соответствующие связям C-C, C-H, C-NH и COOH, а в N1s спектре C-NH, NH и N-O. Следовательно, присутствуют составляющие характерные для белка N-H и COOH.

Обращает на себя внимание связь аминокислотной группы NH с углеродом (C-NH), который стабилизирует группу N-H и предотвращает её распад.

С дальнейшим ростом содержания совиала в белке (5:1) составляющие C-NH и COOH растут относительно вклада C-H (рис.4.7.5.c).

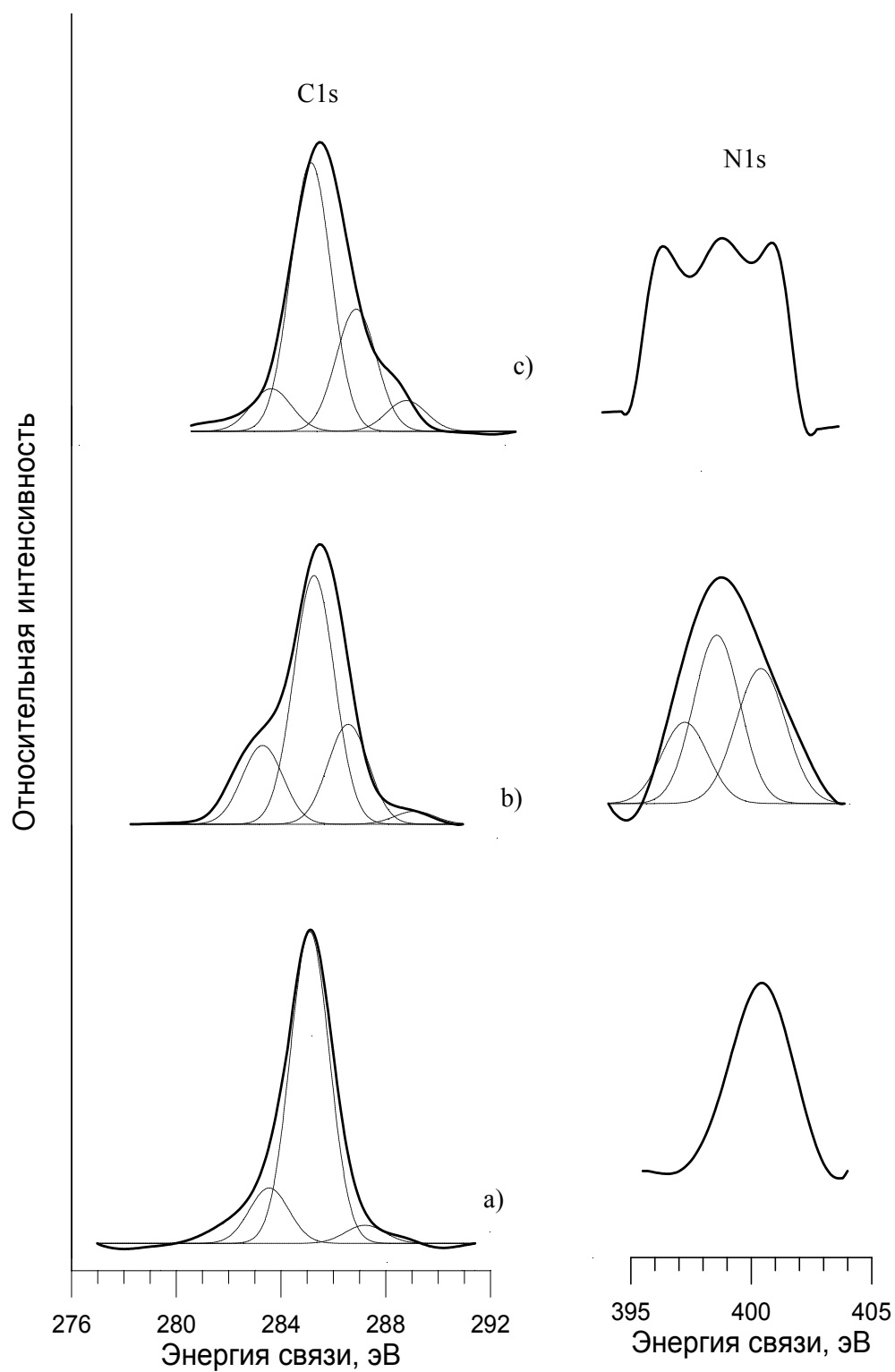


Рис.4.7.5. Рентгеноэлектронные C1s-спектры белка модифицированные соевым в соотношении: а) 1:1; б) 1:3; в) 1:5.

Что касается термостойкости, то она растет с увеличением относительного содержания соевого в конъюгате и для модификации 5:1 достигает 473 К.

Для изучения последствий взаимодействия нанобиосистем с искусственными наноструктурами нами было проведено модифицирование белка наноструктурами. При модифицировании белка медьуглеродными многослойными наноструктурами положение и относительное содержание составляющих в спектрах C1s и N1s (рис.4.7.6.а) относительно составляющих, полученных с немодифицированного белка отличаются. В модифицированном белке в спектре C1s и N1s кроме C-C, CH, COOH образуются составляющие C-N(H₂). Нагрев до 523 К вносит в форму спектров незначительные изменения (рис.4.7.6.а,б). По-видимому, связь атомов белка (N-H) с атомами С упрочняется, что обусловлено, образованием двойной или тройной связи С с NH₂ или, что вероятнее, образованием на атомах C-N(H₂) гибридной связи sp³. Наличие прочной ковалентной связи C-N(H₂) по сравнению со слабой связью групп NH₂ приводит к увеличению термостойкости модифицированного медьуглеродными наноструктурами белка до 523 К. С увеличением температуры выше 523 К интенсивность составляющих C-N(H₂) и COOH в C1s-спектре уменьшается и при T=623 К эти составляющие полностью исчезают. В спектре C1s остаются составляющие аналогичные поврежденному альбумину C-C, C-H, C=O, а в спектре N1s остается составляющая N-O, характеризующие повреждение белка. Резкое ухудшение вакуума и появление спектра Au4f от подложки указывает на свертывание белка. Как и в случае альбумина наблюдается рост C-C связей.

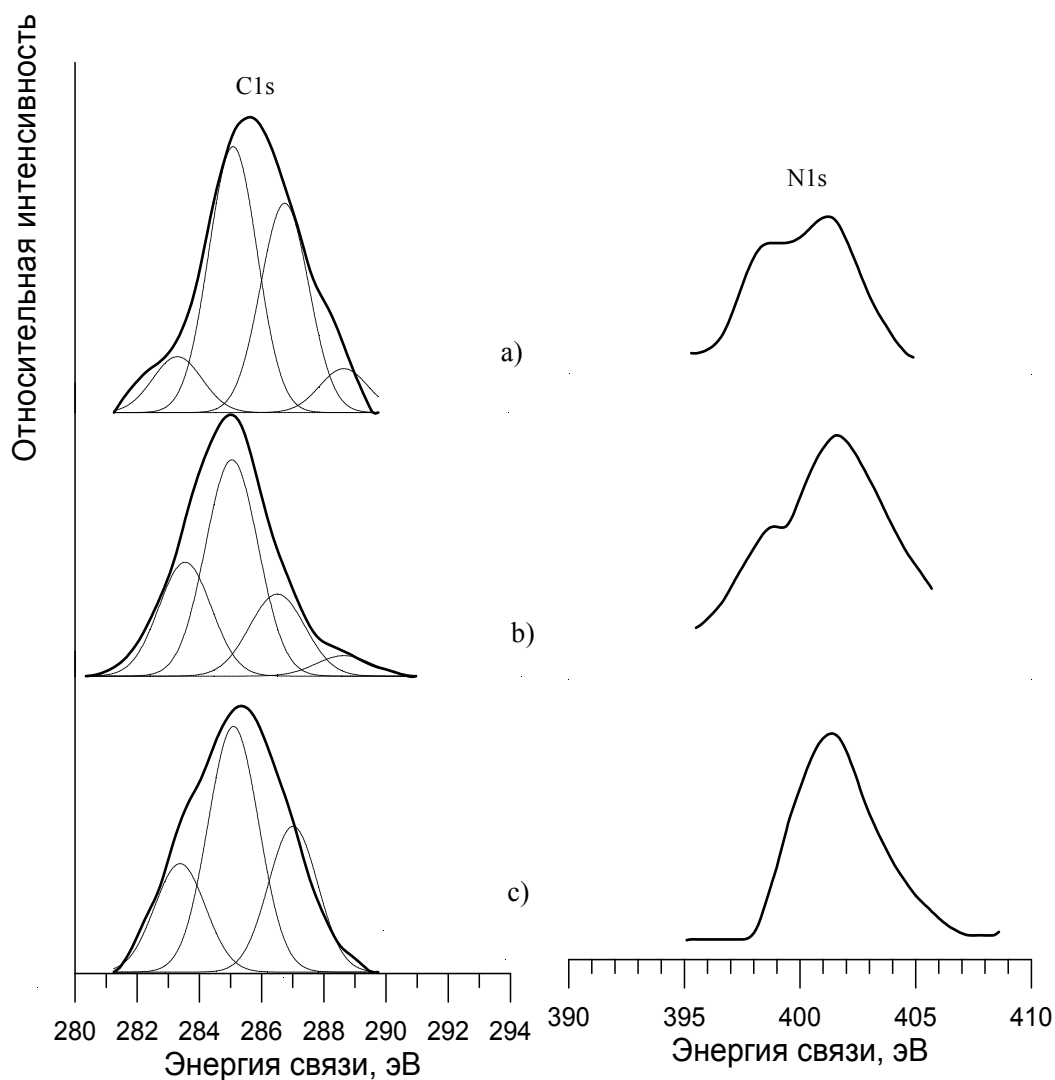


Рис.4.7.6. Рентгеноэлектронные C1s и N1s-спектры альбумина с медьуглеродными многослойными нанотрубками: а) T=373 K, б) T=523 K, в) T=623 K

Наночастицы могут влиять на белковые молекулы, проникая в клетки и часто повреждая их [22]. Существует минимальный радиус частицы, при котором она может быть захвачена внутрь клетки. Следовательно, биосовместимость с наночастицами зависит от размера частиц, т.е. площадь поверхности можно использовать в качестве меры окисления (токсичности).

Далее проведено исследование белка модифицированного никель/углеродными наноструктурами. Никель/углеродные наноструктуры

имеют размеры значительно ниже 11 нм, чем приведенные выше медь/углеродные наноструктуры (от 25 нм и выше). Повреждение белка в них наблюдается уже при комнатной температуре. В спектре C1s отсутствует карбоксильная группа COOH, появляется карбонильная группа C=O, а также C-C и C-H. В спектре N1s исчезает группа N-H и растет составляющая N-O.

Такой же результат мы наблюдаем при модифицировании белка наночастицами NiO, являющимися катализаторами окисления. Модифицирование белка наночастицами NiO привело к изменению спектров C1s и N1s и, следовательно, изменению формы белка, т.е. к его повреждению уже при комнатной температуре. Разложение спектров на составляющие показало, что в спектрах C1s и N1s отсутствует составляющая COOH и N-H, а присутствуют составляющие C-C, C-H, C=O, N-O аналогично тому, что наблюдалось при модификации никель/углеродными наноструктурами, т.е. происходит повреждение белка даже при комнатной температуре. Таким образом, рост карбонильных групп и нарушение N-H связи и соединение N с O возникает при повышенной температуре или при наличии взаимодействия с металлическим инициатором процесса денатурации.

На основе проведенных фундаментальных исследований получены закономерности, которые могут быть использованы для выбора направления целенаправленного повышения стабильности белка. В результате модифицирования белка было показано, что

низкая термостабильность белка (альбумина) обусловлена наличием слабой связи NH_3 (NH_2) группы и уменьшением с нагревом NH (NH_3 , NH_2) групп в составе белка и окислением азота.

одним из следствий образования прочной ковалентной связи атомов аминогруппы NH_2 с атомами углерода (C-NH) при модифицировании белка является повышение термостабильности модифицированного белка. Разрушение карбоксильных групп (COOH) и образование карбонильных групп (C=O), как это следует из изменения спектра C1s при нагреве, характеризует разрушение белка. При разрушении белка водород уходит из связи с N , который образует связь с кислородом.

Присутствие в белке металлических катализаторов (Ni , NiO) приводит к окислению и повреждению белка из-за образования карбонильных групп и разрушения групп N-H .

Таким образом:

1. Была отработана методика определения температуры разложения белка и установлены критерии его разложения.
2. При модифицировании белка медь/углеродными наноструктурами образуется прочная ковалентная связь атомов аминогруппы N-H с атомами углерода (C-NH), что приводит к повышению термостабильности модифицированного белка до 523-573 К.
3. Совместимость био и наноструктур зависит от размера наноструктур, который может быть одним из условий окисления.

4. Кроме влияния температуры на окислительное разрушение белка присутствие в белке металлических катализаторов (Ni, NiO) приводит к окислению и повреждению белка из-за образования карбонильных групп и разрушения групп N-H даже при комнатной температуре.
5. Модификация белка никель/углеродными наноструктурами в отличие от медь/углеродных наноструктур приводит к повреждению белка уже при комнатной температуре.
6. Одним из следствий образования ковалентной связи атомов азота с атомами углерода C-N (-H), является повышение термостабильности модифицированного белка.
7. Обнаружена зависимость термостойкости белка, модифицированного совиалем, от его содержания в смеси. Показан рост температуры стабилизации с увеличением содержания совиала.
8. При концентрации совиала меньше, чем в 3 раза по сравнению с белком наблюдается разрушение белка уже при комнатной температуре. С повышением концентрации совиала относительно белка от 3-х раз и выше температура стабильности белка повышается и максимальна при отношении 1:5.

На основе полученных результатов сделаны рекомендации по модифицированию белков для повышения их стабильности, что необходимо для использования их в области фармацевтической биотехнологии.

Предложена модель стабилизации белка на основе образования прочной гибризированной химической связи атомов белка и модификатора.

Результаты работы по выбору оптимального модификатора белка для медико-биологических и фармацевтических технологий показали, что наиболее высокая термостабильность белка (523-573 K) достигается при модифицировании его медь/углеродными наноструктурами с функциональными группами sp элементов в соотношении 1:0,01, в отличие от модифицирования совиалем, которого требуется значительно больше (в 3-5 раз) по сравнению с количеством белка.

Литература к Главе 4.

1. N.V. Lomova, I.N. Shabanova «The study of the electronic structure and magnetic properties of invar alloys based on transition metals» // J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 2004, v.137-140, p.511-517.;
2. I.N. Shabanova, N.S. Terebova. «Application of the X-ray photoelectron spectroscopy method for studying the magnetic moment of 3d metals in carbon-metal nanostructures»// Surface and interface analysis, 2010, v.42, № 6-7, p.846-849.;
3. I.N. Shabanova, N.S.Terebova, Yu.S. Mitrokhin, N.M. Nebogatikov «XPS and theoretical study of the electronic structure of FeX, NiX, (X = Al, Si, P) systems» //SIA 2002, v.34, 606-609.;
4. В.Н. Хабашеску «Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных»// Успехи химии, 2011, 80 (8), с.739-760.
5. I.N. Shabanova, N.S. Terebova « Dependence of the Value of the Atomic Magnetic Moment of D Metals on the Chemical Structure of Nanoforms»// Polymers Research Journal, 2011, v.5, №2, pp. 7-13.
6. В.И. Рябова, Г.В. Сапожников, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова Рентгеноэлектронное исследование наноструктур в модифицированных чугунах и сталях// Известия академии РАН, сер.Физическая, 2011, т.75, №8, с.1126-1129.
7. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. «X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the formation of metal-carbon tubules». // Surface and Interface Analysis. – 2002. - V.34. - P.80-83.;
8. Л.Г.Макарова, И.Н.Шабанова, Н.С.Теребова «Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования химического строения углеродных наноструктур» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005, т.71, №5, с.26-28
9. Shabanova I.N., Kormilets V.I., Terebova N.S. «XPS-studies of the electronic structure of Fe-X (X = Al, Si, P, Ge, Sn) systems» // Journal of Electron Spectroscopy and Related Fenomena. 2001. V.114-116. P.609.
10. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Теребова Н.С. «Развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования химического строения углеродных кластерных наноструктур». // Нанотехника. – 2005. - №4. – с.55-57;
11. Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Леонов Н.Б. «Исследование покрытий С60 различной толщины методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии». // ФТТ, 1994, т.36, №3, с.626-630.
12. I.N. Shabanova,, L.G. Makarova, N.S. Terebova , V.I. Ladyanov , R.M. Nikonova “X-ray photoelectron investigation of carbon nanostructures in iron matrix”// Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 156–158 (2007) 191–194.
13. В.В. Кодолова, Л.Г. Макарова, Е.Г. Волкова «Получение и исследование углеродных металлсодержащих наноструктур из поливинилового спирта и соединений 3d металлов (металлургические пыли гмк «Норильский никель»))»// Сборник тезисов XIX Всероссийской научной школы–семинара «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, Ижевск, 2007 г, с.99.
14. Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия неупорядоченных систем на основе переходных металлов. Дисс. ... д-ра физ.-мат.наук – Ижевск, 1990. - 502с.;
15. В.И. Кодолов, Н.В. Хохлаков. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. Ижевск, изд. ИжГСХА, 2009, Т.1-2 , 728с.
16. А.Б. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев. Д.Г. Федоров Зонная структура и химическая связь в Cu₂O и Ag₂O. – ФТТ, 2007,т. 49, вып.2. с. 216-220.

17. Клобова К.М., Шабанова И.Н., Кулябина О.А. и др. Исследование электронной структуры шаровидного графита в алюминиевых чугунах. – ФММ, 1981, т.51, № 4, с.890-893.
18. Shabanova I.N., Makarova L.G., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P. «X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the formation of metal-carbon tubules». // Surface and Interface Analysis. – 2002. - V.34. - P.80-83.;
19. Наймушина Е.А., Кожевникова О.В. , Шабанова И.Н., Барсуков А.К. «Рентгеноэлектронное исследование термостабильности конъюгатов альбумина»//Химическая физика и мезоскопия, 2011, т.13, № 4, с.565-568
20. L.G. Makarova, I.N. Shabanova, V.I. Kodolov и др. «X-ray photoelectron spectroscopy as a method to control the received metal-carbon nanostructures» // Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2004, V.137-140, P. 239
21. I.N. Shabanova and V.I. Kodolov «X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Thermal Stability of Protein Modified With Metal Containing Ultra- Or Nanostructures»// Polymers Research Journal 2011, V.5, №2, P.15.
22. Муравлева Л.Е., Молотов-Лучанский В.Б., Ключев Д.А. и др. «Окислительная модификация белков: проблемы и перспективы исследования»//Фундаментальные исследования 2010, №1, С.74.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Одной из основных задач для изучения роста и формирования наноструктур и понимания природы квантовомеханических эффектов необходимо применение экспериментальных методов изучающих строение частиц на атомном уровне. Для изучения механизма роста металл/углеродных наноструктур применена рентгеноэлектронная спектроскопия. Этот метод позволяет исследовать химическую связь, ближнее окружение атомов. Важной особенностью метода является его неразрушающий характер воздействия. Расширена область применения метода РЭС для контроля синтеза и роста наноструктур, изучения их химического и геометрического строения на атомном уровне.

В основе исследований формирования наноструктур определенной формы и их свойств лежит изучение межатомного взаимодействия исходных компонентов, связанного с образованием гибридизированной химической связи d-электронов металла с p-электронами атомов sp-элементов.

Развита методика идентификации C1s-спектров. Для определения типа sp-гибридизации валентных электронов компонентов наноструктур используется сателлитная структура C1s-спектров.

Получены зависимости роста нанотрубок от содержания полимеров и металлических модификаторов, заполнения их d –оболочки, связи количества восстановленного металла при синтезе наночастиц в нанореакторе от содержания модификатора и строения нанореактора.

Показано, что для создания наноматериалов и реализуемости нанотехнологических идей необходимо изучение принципов самоорганизации вещества, создания наноматериалов от молекул к надмолекулярным структурам, т.е. биологический подход.

Естественно возникает много проблем теоретического и экспериментального характера, поскольку нужно понять, как регулировать и направлять процессы при небольших энергетических затратах. Применение биологического подхода в нанотехнологии приведет к разработке структур и механизмов, обладающих способностью к самосборке. Процесс самосборки имеет две характерные особенности: молекулы обладают высокой силой взаимодействия и в результате образования связей формируется структура с предсказуемыми свойствами.

Полученные закономерности способствуют развитию новых направлений в синтезе наноструктур с уникальными свойствами.
